
Chem. Per. 46



Zeitschrift

für

Chemie und Pharmacie,

Correspondenzblatt, Archiv

und

kritisches Journal

für

Chemie, Pharmacie und die verwandten Disciplinen.

Unter Mitwirkung von Fachmännern

herausgegeben zu Heidelberg

von

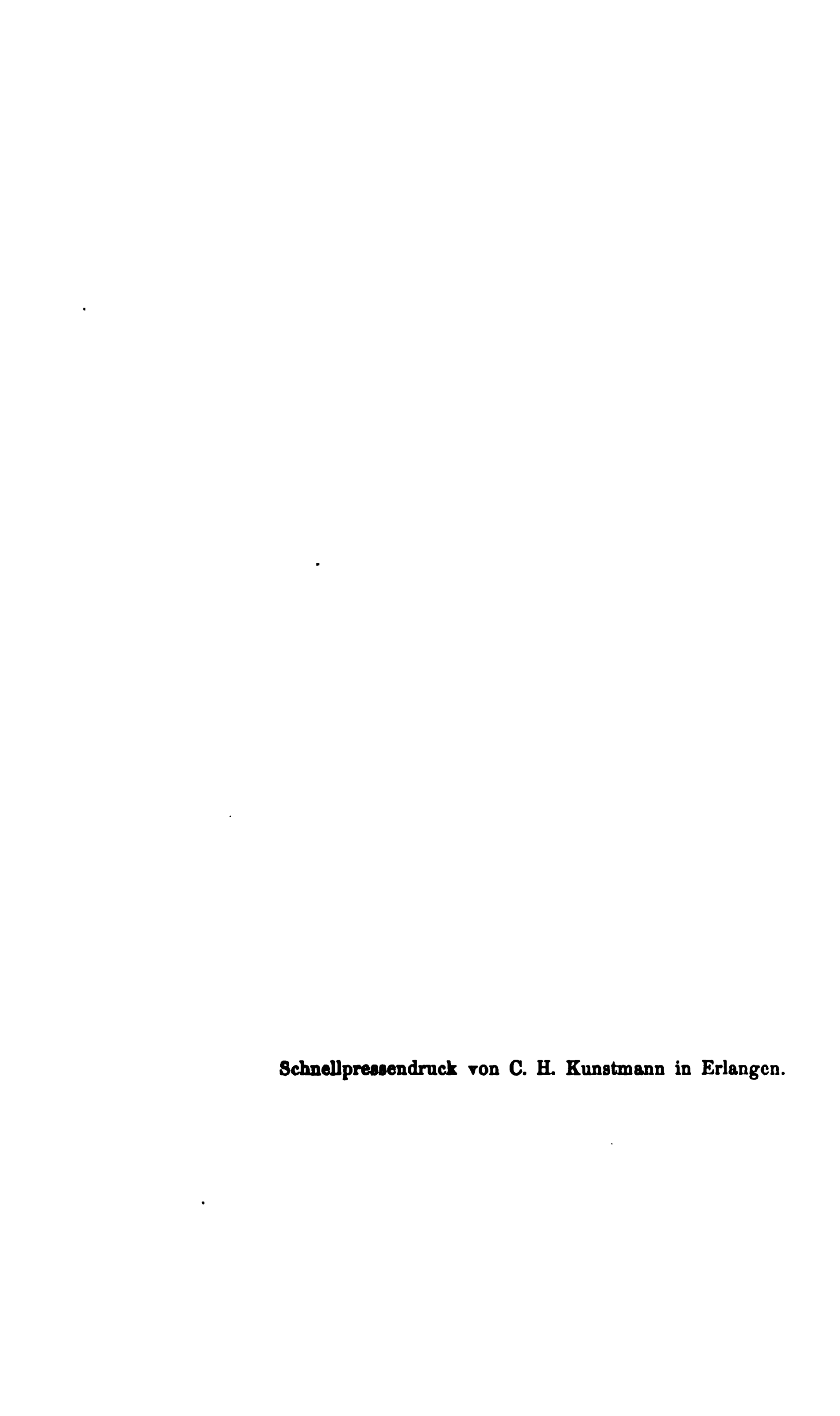
Dr. E. Erlenmeyer und Dr. G. Lewinstein.

III. Jahrgang. 1860.

Erlangen.

Verlag von Ferdinand Enke.

1860.



Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

Autorenregister.

A.

B.

T.

V.

Sachregister.

(Besondere Rubriken: Analyse, Basen, Mineralwässer, Recensionen.)

Vorwort der Redaction.

Um den vielfach an die Redaction und den Verleger ergangenen Aufforderungen zu entsprechen, haben wir uns entschlossen, einige Erweiterungen der bisher erschienenen kritischen Zeitschrift für Chemie etc. eintreten zu lassen.

Dass die kritische Zeitschrift schon in ihrer bisherigen Form einem von vielen Seiten gefühlten Bedürfniss entgegengekommen ist, hat sich durch die gute Aufnahme, welche dieselbe in den beiden ersten Jahren ihres Erscheinens gefunden hat, als unzweifelhaft herausgestellt.

Obwohl wir nun bisher schon, besonders in der letzten Zeit nicht blos Kritiken von Büchern, sondern auch von chemischen Abhandlungen, welche specielle Gegenstände behandelten, aufnahmen, so hat sich doch bei der gewaltigen Gährung, welche in den chemischen Ansichten eingetreten ist, das Bedürfniss nach einer noch grösseren Mannigfaltigkeit in der Discussion und Erläuterung neu erscheinender Arbeiten geltend gemacht. Wir werden daher zukünftig in unserer Zeitschrift von den wichtigeren chemischen Abhandlungen *) Auszüge geben, welche allgemein verständlich geschrieben sind und wo es nöthig oder zweckmässig erscheint eine Vergleichung der verschiedenen Betrachtungsweisen enthalten. Wir erklären uns ferner bereit, objectiv gehaltene theoretische Abhandlungen, welche die verschiedenen Ansichten discutiren, aufzunehmen, weil wir der Meinung sind,

*) Wir verstehen darunter vorzüglich rein chemische und pharmaceutische, ausserdem aber auch medicinisch-technisch- und agriculturchemische Arbeiten.

dass sich durch eine eingehende Discussion in einer Zeitschrift besser, als durch die klarste Darstellung in einem Lehrbuche die schwachen und die starken Seiten der gegenüberstehenden Ansichten hervorheben lassen, durch deren genaues Abwägen gegen einander es allein möglich ist, die Vorzüge der einen Ansicht vor der andern zu erkennen resp. anzuerkennen.

Den kritischen Theil der Zeitschrift werden wir in der bisherigen Weise fortbestehen lassen, indem wir Kritiken von jedem möglichen wissenschaftlichen Standpunkte und, wie dies schon in dem ersten Jahrgange ausgesprochen ist, ganz gerne mehrere Besprechungen desselben Werkes aufnehmen werden.

Auch das vom ersten Erscheinen der Zeitschrift an beigegebene Verzeichniss der chemischen Abhandlungen soll fortgesetzt werden, dasselbe wird aber in der Beziehung eine Aenderung erfahren, dass den Auszügen aus den wichtigeren Abhandlungen Ueberschrift und Citate der weniger wichtigen als Ergänzung zu einem möglichst vollständigen Inhaltsverzeichniss der verschiedenen chemischen Zeitschriften beigefügt werden, und damit der Leser möglichst rasch von den neuesten Arbeiten Kenntniss erhält, wird das Verzeichniss — gewissermassen als Monatsbericht — durch alle Hefte mitgeführt werden.

Ausserdem eröffnen wir ein Correspondenzblatt 1) für die Mittheilung einzelner bei grösseren Untersuchungen vorläufig gewonnener Resultate, 2) für kleinere Abhandlungen, welche sowohl von grösseren Arbeiten die Hauptresultate enthalten, als auch von kleineren ausführliche Mittheilungen sein können.

Bei der heutigen Forschungsrichtung der Chemiker kann, wie die Erfahrung schon gezeigt hat, leicht der Fall eintreten, dass zwei oder mehrere Experimentatoren mit derselben Untersuchung beschäftigt sind, ohne von einander zu wissen. Ist nun gerade für den Zweck, vorläufig gewonnene Resultate zu veröffentlichen ein Blatt vorhanden, so werden solche Mittheilungen häufiger als bisher stattfinden, und dem andern über den gleichen Gegenstand arbeitenden Forscher die Möglichkeit verschaffen, sich entweder zu associren oder je nach Umständen seine Arbeit in anderer Richtung fortzusetzen. Es wird so eine rich-

tige Arbeitstheilung beziehungsweise Arbeitsvereinigung vermittelt und zugleich ein rascheres Bekanntwerden der neuen Thatsachen für das übrige wissenschaftliche Publikum ermöglicht.

Das Correspondenzblatt wird sich ausserdem zur Mittheilung von Gegenständen aus der chemischen und pharmaceutischen Technik (Beschreibung von zweckmässigen Apparaten, Handgriffen etc.) eignen, deren weitere Verbreitung oft von grossem Nutzen sein kann.

Durch die Bereitwilligkeit der Herren Prof. Zantedeschi in Padua, Prof. Schneider in Mulhouse und Dr. Dittmar, Assistent des Prof. Roscoe in Manchester, uns die Berichte über die in den betreffenden Ländern erscheinenden Zeitschriften zu liefern, sind wir in den Stand gesetzt, unsern Lesern auch von den neuesten Arbeiten des Auslandes alsbald nach dem Erscheinen derselben Kenntniss zu geben.

Wir haben uns bemüht in diesem ersten Hefte für jede Art der Mittheilungen, welche Gegenstand unserer Zeitschrift sein werden, Repräsentanten zu bieten. Begreiflicherweise werden wir dies für alle Hefte nicht in derselben Mannigfaltigkeit durchzuführen im Stande sein, weil sich der Inhalt derselben nach der Art des uns von unsern Mitarbeitern gelieferten Materials richten muss.

In dieser neuen Form wird die Zeitschrift vom nächsten Jahr an unter dem Titel:

Zeitschrift für Chemie und Pharmacie

monatlich zweimal in Heften von je zwei Bogen erscheinen.

Zusendungen erbitten wir auf Buchhändlerwege an Herrn Ferd. Enke in Erlangen oder an einen der unterzeichneten Redacteure franco per Post.

Heidelberg, im December 1859.

Dr. E. Erlenmeyer. Dr. G. Lewinstein.

Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen einige Metallsalze.

Von Delffs.

Man nimmt allgemein an, dass unter den schweren Metallsalzen, welche, sofern sie eine stärkere Säure enthalten, nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, sich nur die Zinksalze durch das genannte Reagens vollständig in Schwefelmetall verwandeln lassen, wenn man in ihnen für die stärkeren Säuren Essigsäure substituirt, und dass in diesem Fall die Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydulsalze nur sehr unvollständig, oder, was dasselbe bedeutet, gar nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, wenn man von vorn herein freie Essigsäure zusetzt. Der letztere Theil dieser Annahme ist indessen unrichtig, denn auch die essigsauren Salze des Nickels, Kobalts und Eisens werden selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure so vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt, dass in dem Filtrat auf Zusatz von Schwefelammonium keine Spur eines Niederschlags entsteht. Dabei ist indessen der Umstand hervorzuheben, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der essigsauren Salze der genannten drei Metalle bei Gegenwart von freier Essigsäure eine geraume Zeit verstreicht, bis die Einwirkung beginnt, und dass die alsdann sich bildenden Schwefelmetalle, namentlich das Schwefel- Nickel und -Kobalt, nicht in Flocken, sondern in Häuten, welche zum Theil mit glänzender Fläche an den Wandungen des Glases sich anlegen, gefällt werden. — Das essigsaure Manganoxydul widersteht auch im neutralen Zustand der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vollständig. — Substituirt man bei den angedeuteten Versuchen für die Essigsäure die stärkere Ameisensäure, so werden nur die Zinksalze vollständig gefällt.

Es erhellt leicht, dass man von dem auseinandergesetzten Verhalten zahlreiche Anwendungen in der analytischen Chemie machen kann. An einem anderen Orte werde ich darauf zurückkommen; hier beschränke ich mich darauf, das Verhalten des essigsauren Eisenoxyduls

zum Schwefelwasserstoff zur Trennung der Thonerde vom Eisen zu empfehlen, weil die übrigen Methoden zur Trennung dieser beiden Körper Manches zu wünschen übrig lassen. — Schliesslich möge noch die Bemerkung Raum finden, dass ich mich stets des essigsauren Natrons bedient habe, um für die stärkeren Säuren in den erwähnten Metallsalzen die Essigsäure zu substituiren.

Heidelberg, den 26. Nov. 1859.

Drei neue Bestimmungsmethoden des Eisens.

Von Med.-Rath Dr. Mohr.

(Privatmittheilung.)

Die gewöhnliche Bestimmungsmethode des Eisens in seinen Verbindungen und Erzen beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittels übermangansauren oder chromsauren Kalis. Da in den meisten Fällen das Eisen als Oxyd vorhanden ist, so muss dieser Bestimmung immer die Reduction zu Oxydul vorangehen, welche gewöhnlich mit metallischem Zink ausgeführt wird. Abgesehen von der Schwierigkeit, fast Unmöglichkeit, ein eisenfreies Zink zu erhalten, erfordert die Reduction eine bedeutende Zeit, und man hat schliesslich kein sicheres Zeichen, dass sie vollendet ist. Die Bestimmung würde sehr an Einfachheit und Kürze gewinnen, wenn sie mit der Reduction sogleich vereinigt wäre. Die drei folgenden Methoden beruhen alle auf der Reduction des Oxydes zu Oxydul, also auf der umgekehrten Operation, wie früher, und setzen voraus, dass das Eisen vollständig als Oxyd vorhanden sei. Diese Bedingung ist mit der grössten Leichtigkeit zu erfüllen. Wenn die Verbindung (Erz, Schlacke) Eisenoxydul enthält, oder nur im Verdacht steht, es zu enthalten, so setzt man während der Lösung in Salzsäure einige Körnchen chlorsaures Kali oder etwas künstliches Manganhyperoxyd zu und fährt fort zu kochen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Sie enthält nun ein oxydulfreies saures Eisenchlorid.

I. Methode.

Man erwärmt die eisenoxydhaltige Lösung der Probe bis nahe zum Kochen, setzt einige Tropfen Rhodankaliumlösung zu, wodurch

eine intensiv rothe Färbung entsteht, und fügt nun aus einer Blaseburette tropfenweise Zinnchlorürlösung zu, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist, indem man die Flüssigkeit immer nahe am Sieden hält. Zinnchlorür zersetzt Eisenchlorid; die gelbe Farbe des letztern verschwindet und die Lösung geht immer mehr in's Farblose über. Um diesen Uebergang recht deutlich zu machen, ist das Rhodankalium zugesetzt, welches eine sehr intensive Farbe mit Eisenchlorid erzeugt. Die Zersetzung durch Zinnchlorür geht aber nicht augenblicklich vor sich, sondern bedarf einer gewissen Zeit, die um so länger ist, je verdünnter und kälter die Flüssigkeit ist. Aus diesem Grunde ist eine ziemliche Concentration und Anwendung der Siedhitze empfohlen. Die Erscheinung der beendigten Operation ist sehr deutlich und die Resultate ganz genau.

Man muss nun noch den Werth der Zinnchlorürlösung suchen, d. h. den Titre nehmen. Dies geschieht mit einer Flüssigkeit, welche im Litre 10 Grm. reines Eisen in Gestalt von Oxyd enthält. Ich bediene mich zu diesem Zwecke des Eisenoxyd-Ammoniak-Alauns. Dieses Salz ist krystallisirt, fest, nicht zerfliesslich und nicht veränderlich. Es lässt sich deshalb in jeder Menge leicht und sicher abwägen. Sein Atomgewicht ist 482 und dieses enthält 2 Atome oder 56 Theile Eisen.

Man berechnet hieraus leicht, dass genau 86,071 Grm. Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun 10 Grm. Eisen enthalten. Es ist hier das metallische Eisen als Ausgangspunkt gewählt, weil alle Hüttenmänner wegen des Ausbringens von metallischem Eisen ihre Erze darauf berechnen. Man wägt 86,071 Grm. des genannten Salzes ab, bringt es in eine Litreflasche, setzt Wasser und 100 bis 200 Cubik-Centimeter reine Salzsäure zu, löst unter Umschwenken und füllt dann bis an die Marke an. Von dieser Flüssigkeit enthält jeder Cub.-Centim. 10 Milligramm metallisches Eisen, also 10 C.-C. enthalten 0,1 Grm. Eisen. Man pipettirt eine beliebige Menge (10 bis 50 C.-C.) dieser Flüssigkeit in eine Kochflasche ab, versetzt sie mit Rhodankalium, erwärmt und entfärbt durch Zinnchlorür aus der Burette. Man erhält so den Werth der etwas wandelbaren Zinnchlorürlösung auf Eisen reducirt.

Gesetzt 10 C.-C. Eisenlösung = 0,1 Grm. Eisen hätten 12,8 C.-C. Zinnchlorürlösung verbraucht, so hat man die Proportion anzusetzen

12,3 : 0,1 = der verbrauchten Menge Zinnchlorür : zu der zu suchenden Menge Eisen.

II. Methode.

Man bringt die eisenoxydhaltige Flüssigkeit in eine Kochflasche, setzt etwas frische Stärkelösung und Jodkalium zu und erwärmt bis zu 50 bis 60° C. Dann setzt man Zinnchlorür aus der Blasebürette hinzu, bis die blaue Farbe verschwunden ist und durch Erwärmen nicht wiederkehrt.

Hier ist die Jodstärke als Indicator an die Stelle des Rhodankaliums getreten. Man sieht recht deutlich, wie die Zersetzung des Eisenchlorids und Zinnchlorürs nicht plötzlich, sondern allmälig eintritt; denn wenn die blaue Farbe der Jodstärke durch Zinnchlorür verschwunden ist, so sieht man noch deutlich die gelbe des Eisenchlorids. Auf einmal aber, oft nach einer Minute Zeit, tritt plötzlich wieder die blaue Farbe zugleich in der ganzen Flüssigkeit ein. Durch Erwärmen wird dies beschleunigt, und die blaue Farbe erscheint an der Stelle zuerst, welche die Weingeistflamme beleckt. Wegen der Jodstärke darf man nicht höher als 50 bis 60° C. erwärmen. Eine Verflüchtigung des Jods muss ebenfalls vermieden werden, was am besten durch Verschluss mit einem gläsernen Stöpsel und Erwärmen im Wasserbade geschehen kann. Die Zahlen, die nach dieser Methode erhalten werden, sind absolut gleich jenen nach der ersten.

III. Methode.

Man versetzt die eisenoxydhaltige Flüssigkeit, wie bei II. mit Stärkelösung und Jodkalium, erwärmt bis zu 50 bis 60° C. und titrirt nun mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron aus. Die Erscheinung ist ganz genau wie bei der zweiten Methode. Da die Lösung des unterschwefligsauren Natrons ungleich haltbarer ist als Zinnchlorür, so hat man den Vortheil, längere Zeit mit derselben Flüssigkeit ohne fernere Titrestellung fortarbeiten zu können. Das in der Wärme ausgeschiedene Jod ist äquivalent der Menge des Eisenoxyds, und die Genauigkeit der Jodbestimmung durch unterschwefligsaures Natron ist in meinem Lehrbuche der Titrirmethode auf's schärfste nachgewiesen. Da 28 Eisen als Oxyd $^1/_2$ Atom

Jod aus Jodwasserstoff ausscheiden und 1 At. oder 124 Theile kryst. unterschwefligsaures Natron $^1/_2$ Atom Jod aufnehmen, so würde auf 10 Grm. Eisen $\frac{124 \times 10}{28}$ oder 44,3 Grm. unterschwefligsaures Natron auf's Titre kommen. Von einer solchen Flüssigkeit brauchte ich jedoch auf 10 C.-C. Eisenlösung 10,7 C.-C. statt 10 C.-C., die hätten gebraucht werden sollen. Darnach würden 47,4 Grm. unterschwefligsaures Natron auf 1 Litre kommen, um eine der Eisenlösung ganz gleichwerthige Flüssigkeit zu haben. In jedem Falle ist es sicherer, den Titre auf die Eisenlösung zu stellen, weil man dadurch vor jeder Abweichung von der Formel durch Zersetzung ganz gesichert ist.

Alle drei Methoden lassen sich rückwärts corrigiren, wenn man glaubt, dass man den richtigen Punkt überschritten habe.

Bei der ersten Methode mit Rhodankalium und Zinnchlorür kann durch die Eisenlösung selbst aus einer Burette die erste Probe des Rhodaneisens wieder hergestellt werden.

Bei den beiden andern Methoden kann mit einer Jodlösung, deren Stärke gegen die unterschwefligsaure Natronlösung vorher festgestellt ist, der überschüssig zugesetzte Antheil des unterschwefligsauren Natrons sehr scharf bestimmt werden. Man zieht die reducirten Mengen Jodlösung von der Menge des unterschwefligsauren Natrons ab und berechnet dann.

Um die Zuverlässigkeit der Methoden durch Belege zu unterstützen, habe ich 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in Salzsäure gelöst, mit chlorsaurem Kali oxydirt, und nun mit Rhodankalium und Zinnchlorür bestimmt. Es wurden 13,3 C.-C. Zinnchlorürlösung gebraucht. Die Titrestellung ergab, dass 30 C.-C. Eisenlösung oder 0,3 Grm. metallisches Eisen = 28 C.-C. Zinnlösung waren. Darnach sind 13,3 C.-C.

$$= \frac{13{,}3 \times 0{,}3}{28} = 0{,}1425 \text{ Grm. Eisen.}$$

Das Eisendoppelsalz enthält bekanntlich $^1/_7$ seines Gewichts Eisen. $^1/_7$ Grm. ist aber = 0,1428, also eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. 2 Grm. desselben Eisendoppelsalzes erforderten in gleicher Weise behandelt 26,7 C.-C. Zinnchlorürlösung, diese entsprechen nach obigem Titre 0,286 Grm. Eisen, während die Berechnung 0,2857 erfordert.

Welche von den drei fast gleich guten Methoden man wählen solle, hängt fast nur von praktischen und ökonomischen Bestimmungsgründen ab. Die Rhodankaliummethode mit Zinnchlorür lässt durch das Kochen eine ganz rasche Vollendung der Operation zu; die Methode mit unterschwefligsaurem Natron hat den Vorzug eine titrebeständige Substanz anzuwenden, die nicht jeden Tag eine Titrestellung verlangt.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Valeral.

Von Dr. Th. Kündig.

Für die genauere Kenntniss der chemischen Processe und die Betrachtungsweise derselben ist es nicht unwichtig die Resultate mit einander zu vergleichen, welche die verschiedenen Körper eines Typus liefern, wenn sie derselben Reaction unterworfen werden, und so zu erfahren, ob die Einwirkung bei allen in demselben Sinne verläuft, die Reaction also eine typische ist.

Nach Liebig und Wöhler gibt Bittermandelöl mit trocknem Chlorgase behandelt Benzoylchlorür, die Reaction ist daher als doppelte Zersetzung zu betrachten; dagegen erklärte man die Bildung von Chloral aus Alcohol durch Einwirkung von Chlor als eine Substitution von zuerst gebildetem Aldehyde. Neuere Untersuchungen von Wurtz[1]) über die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd liessen diese Ansicht als unhaltbar erscheinen, und Lieben[2]) zeigte, dass die Bildung von Chloral sich auf andere Weise erklären lasse, nämlich aus der Zersetzung des dreifach gechlorten Acetals durch Salzsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2HCl_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2 + 2\,HCl = H_2O + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}$$

Es schien daher die Einwirkung von Chlor auf Aldehyde als doppelte Zersetzung zu verlaufen; und um nun zu prüfen, ob andere Aldehyde sich ähnlich verhalten, wählte ich die Einwirkung des Chlors auf Valeral als Gegenstand dieser Arbeit, die im Laboratorium der Staatsuniversität zu Gent ausgeführt wurde.

Sättigt man Valeral mit Chlor, so erhält man ein dunkelgrün ge-

---

1) Ann. ch. phys. XLIX., 58. Ann. Ch. Pharm. CII., 98.

2) Compt. rend. XLIV. 1845. Ann. Ch. Pharm. CIV. 114.

färbtes Product, das bei der Destillation unter 100° zu sieden anfängt, das Thermometer steigt aber beständig, während sich beträchtliche Mengen Salzsäure entwickeln, und die übergehende Flüssigkeit, im Augenblicke der Condensation farblos, färbt sich während des Erkaltens wieder sehr intensiv.

Ist das Thermometer bis 190° gestiegen, so bleibt im Kolben eine verkohlte schmierige Masse zurück. Das Product kann also nicht ohne theilweise Zersetzung destillirt werden, was sich auch bei der Rectification des bei 100°—160° übergegangenen Destillats zeigte, bei welcher das Thermometer wieder bis 190° stieg und im Kolben die schmierige Masse zurückblieb. Das Destillat wurde weder durch Wasser noch durch verdünnte Kalilauge zersetzt, es hatte sich mithin kein Valerylchlorid gebildet; dagegen erhielt man durch Behandeln mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallisirte Verbindung, die bei einer qualitativen Prüfung einen starken Chlorgehalt zeigte. Der bei 140°—147° übergegangene Theil des Destillats gab am meisten von dieser krystallisirten Verbindung und diese ergab nach der Reinigung bei der Analyse folgende Zahlen:

0.4277 Grm. gaben 0.1344 $H_2\Theta$ und 0.3602 $\mathrm{C}\Theta_2$
0.5339 „ „ 0.1239 NaCl.
0.4968 „ „ 0.5469 AgCl.

		berechnet	gefunden
C_5	60	23.16	22.96
H_9	9	3.47	3.48
Cl_2	71	27.41	27.21
Na	23	8.88	9.10
S	32		
Θ_4	64.		

Die erhaltene Verbindung entspricht also einer directen Vereinigung eines Moleculs zweifach gechlorten Valerals mit einem Molecul saurem schwefligsaurem Natron.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_5H_7Cl_2\Theta \\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ S\Theta_2 \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{C}_5H_9Cl_2NaS\Theta_4$$

Derjenige Theil des Destillats, der über 150° übergeht, gibt mit saurem schwefligsaurem Natron nur noch Spuren der krystallisirten Verbindung, und scheint grösstentheils aus Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

Aendert man die Reaction auf die Weise ab, dass man das Valeral in grosse mit Chlor gefüllte Flaschen bringt, wie Wurtz es beim Aldehyd gethan, so bleibt dennoch das Resultat dasselbe, es entsteht keine Spur von Valerylchlorid, dagegen beträchtliche Mengen des zweifach gechlorten Valerals.

Cahours[1]) hatte schon bei Einwirkung von Chlor auf Amylalkohol einen Körper erhalten, den er für zweifach gechlortes Valeral hielt; ich habe diese Versuche wiederholt und auch von diesem Körper eine Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron erhalten, die mit der oben angeführten identisch war.

Es geht aus dem obigen hervor, dass die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd nicht immer die gleiche ist, sondern sowohl als doppelte Zersetzung, als auch als Substitution verlaufen kann, doch sind die Bedingungen noch unbekannt, unter denen die eine oder andere Reaction eintritt.

Mineralanalyse[2]).

Von Dr. G. Lewinstein, Privatdocent in Heidelberg.

1. Laumontit vom Lac Superior.

Die Mandelsteine, welche am Lac Superior in Nordamerika vorkommen, und welche wahrscheinlich den Melaphyr-Mandelsteinen zuzurechnen sind, zeichnen sich nicht nur durch ihren Reichthum an gediegenem Kupfer, das sie führen, aus, sondern auch dadurch, dass sie zeolitische Substanzen führen. Von diesen ist besonders der Laumontit bemerkenswerth, indem derselbe verschiedene Zustände der Veränderung wahrnehmen lässt. Die Krystalle und krystallinisch-stänglichen Partien, die meistens von Kalkspath bedeckt sind, werden zuerst ziegel- oder bräunlichroth, und gehen dann, mit Beibehaltung ihrer Form in eine grünliche oder grünlichweisse, etwas fettig anzufühlende Masse über.

---

1) Ann. ch. phys. LIX. 81. Ann. Pharm. XXX. 200.

2) Die untersuchten Mineralien sind Pseudomorphosen, die ich der Güte des Herrn Prof. Blum verdanke, welcher auch so freundlich war, mir die Notizen über ihr Vorkommen zu geben.

Von diesem Laumontit sind zwei Stufen der Veränderung untersucht worden, die erste war braunroth, die zweite schon ganz grün geworden. Beide wurden von dem anhängenden kohlensauren Kalk möglichst vollständig befreit, bei Nr. 1 entwich beim Behandeln mit Salzsäure gar keine Kohlensäure, bei Nr. 2 eine so geringe Menge, dass man sie füglich vernachlässigen kann.

Nr. 1 wurde fein gepulvert, mehrere Tage mit Salzsäure digerirt, wobei sich der grösste Theil auflöste, Nr. 2 wurde nach der Methode von Mitscherlich[1]) in Stücken von etwa 2—3 mm. Grösse in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehre Tage lang im Wasserbade erhitzt; der unlösliche Rückstand bestand aus einem amorphen Pulver, gemengt mit krystallinischen Feldspathstückchen[2]). Die weitere Analyse wurde nach derselben Methode ausgeführt, die ich bei der Untersuchung über den Feldspath angewandt habe[3]).

Es wurde erhalten:

N. I. Angewandt: 0,5522 gr.

Gefunden:	Unlöslicher Rückstand:	0,1304
	Kieselsäure:	0,2470
	Thonerde:	0,0428

---

1) Herr Wedding hat in seinem: Beitrag zu den Untersuchungen der Vesuvlaven (Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Bd. X. S. 375) diese Methode in der Weise abgeändert, dass er das Mineral fein pulvert, statt es in gröblichen Stücken in die Aufschliessungsröhre zu bringen; mir scheint dies keine glückliche Verbesserung zu sein, denn sind in dem Mineral Krystalle eines durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Minerals enthalten, so bleiben diese in ihrer ursprünglichen Form leicht erkennbar zurück. Aus einer Lava von Duckweiler erhielt ich z. B. einen Rückstand, der fast ganz aus Krystallen von Augit bestand, die schon mittelst einer gewöhnlichen Lupe deutlich zu erkennen waren; pulvert man das Mineral fein, so gibt man diesen Vortheil auf, ohne einen andern dafür zu gewinnen, ja selbst das Abwiegen der Substanz und die Wasserbestimmung büssen an Genauigkeit ein, da ein feines Pulver offenbar hygroskopischer ist, als grobe Stücke von 2—3 mm. Durchmesser.

2) Nach einer Bestimmung des Prof. Blum zeigen sie die Spaltbarkeit des Feldspaths; da in dem Gestein kein Feldspath vorkommt, so ist dies offenbar eine Pseudomorphose nach Laumontit.

3) J. pr. Chem. LVIII. 98.

Eisenoxyd:	0,0050
Kohlensaure Kalkerde:	0,0191
Phosphorsaure Magnesia:	0,0133
Chlorkalium und Chlornatrium:	0,0259
Kaliumplatinchlorid:	0,0560
Wasser:	0,0879

Nr. II. Angewandt: 1,2305 gr.

Gefunden: Unlöslicher Rückstand:	0,2264
Kieselsäure:	0,5548
Thonerde:	0,2268
Eisenoxyd:	0,0257
Kohlensaure Kalkerde:	0,0176
Phosphorsaure Magnesia:	0,0365
Chlorkalium und Chlornatrium:	0,1180
Chlornatrium:	0,0652
Wasserbestimmung: Angewandt:	0,7728
Gewichtverlust: (Wasser nebst Spuren von Kohlensäure):	0,0742.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Analysen[1]), so erhält man, im Vergleich zum Laumontit von normaler Zusammensetzung:

	Laumontit von normaler Zusammensetzung.		Laumontit auf der ersten Stufe der Veränderung.		Laumontit auf der zweiten Stufe der Veränderung.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Unlöslicher Rückstand.	—	—	23,99	—	18,39	—
SiO_2	51,8	26,89	57,92	30,07	55,21	28,66
Al_2O_3	21,5	10,14	10,19	4,76	22,58	10,45
F_2O_3	—	—	1,19	0,35	2,55	0,76
CaO	11,3	3,20	4,59	1,30	0,98	0,27
MgO	—	—	1,13	0,44	1,31	0,52
NaO	—	—	1,14	0,29	3,45	0,88
KO	—	—	2,58	0,43	3,41	0,58
HO	15,4	13,59	21,26	18,89	10,51	9,33

1) Ich gebe die Zahlen, wie sie nach Abzug des unlöslichen Rückstandes gefunden werden, wenn die aufgeschlossene Menge auf 100 berechnet wird;

Vergleicht man diese Werthe, so ist zuerst die Abnahme des Kalkgehaltes auffallend, der von 11,3% bis auf 0,80, also auf ein Minimum sinkt, derselbe wird durch die Basen Fe_2O_3, MgO, NaO und KO ersetzt, die, in dem Normal-Laumontit gar nicht vorhanden, in der ersten Zersetzungsstufe schwach, in der zweiten stärker auftreten; dagegen sinkt das Wasser, welches in N. I. den gewöhnlichen Wassergehalt des Leumontits übersteigt, auffallender Weise bei Nr. II. etwa auf die Hälfte. Dem entsprechend ändert sich auch das Sauerstoffverhältniss; beim Leumontit ist dasselbe 1 : 1, bei Nr. I. ist er dem fast gleich, doch ist die Kieselsäure schon etwas vermehrt, welche Vermehrung bei Nr. II. noch deutlicher hervortritt, indem das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen und des Wassers sich bis 6 : 5 ändert.

Diesen Veränderungen schliesst sich die Pseudomorphose von Feldspath nach Leumontit an, die C. Bischoff untersucht hat[1]). Er fand:

		Sauerstoffgehalt:
Kieselsäure	62,000	35,17
Thonerde	20,000	9,34
Kali	16,542	2,80
Natron	1,069	0,27
Kalkerde	0,599	0,16
Magnesia	Spur	
Eisenoxyd	0,642	0,19
Glühverlust	0,866	
	101,718	

Hier ist also das Wasser vollständig verschwunden, die Alkalien und die Kieselsäure dagegen sind bedeutend vermehrt, und der Laumontit, der in der zweiten Stufe der Veränderung schon etwas Feldspath enthielt, ist jetzt vollständig zu Feldspath geworden. Prof. Blum führt am angeführten Ort noch einige solche vollständige Umwandlungen des Laumontits in Feldspath an.

Vergleicht man die sich aus den Analysen ergebenden Formeln, so erhält man:

---

bei der Analyse Nr. I. ergibt sich ein Verlust von 1,21, bei Analyse II. ein Ueberschuss von 1,4.

1) Jakob. Miner. 1850. 44. — R. Blum, Zweiter Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreichs. Heidelberg, Julius Groos. 1852. S. 20.

1) Normal-Leumonit: $SiO_2RO + HO =$ $3(SiO_2 + RO) + 3HO$
2) Erste Stufe der Veränderung: $3SiO_2 + 2RO + 4HO$
3) Zweite Stufe der Veränderung: $3(SiO_2 + RO) + 2HO$
4) Letzte Stufe der Veränderung (Feldspath): $3SiO_2 + 2RO$

2. Serpentin noch Glimmer aus Sommerville (New-York).

Diese Umwandlung findet sich zu Sommerville im Staate New-York. Es kommen grüne, grünlichgelbe bis gelblichweisse Krystalle in einem Gemenge mit Kalkspath und Glimmer vor. Der bräunliche Glimmer erscheint in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, theils in grösseren Krystallen, theils in krystallinischen Massen. Die Veränderung beginnt von Aussen, gewöhnlich zuerst an den unebenen und gestreiften Seiten der Tafeln, und setzt sie sich nicht gleichmässig nach innen fort, sondern vorzugsweise in den vollkommenen Spaltungsrichtungen. An den vollständig veränderten Massen ist die Streifung der Glimmerblättchen noch deutlich zu erkennen. Der Process ist offenbar in der Weise vorgegangen, dass die Alkalien, die Thonerde und das Eisen durch ein magnesiahaltiges Wasser ausgewaschen worden sind, und dass die Magnesia, mit SiO_2 verbunden zurückgeblieben ist. Da das Mineral nur sehr schwer von dem Kalkspath vollständig zu trennen war, so habe ich alle gefundene Kalkerde als Kalkspath in Rechnung gebracht, und abgezogen.

Es wurden angewandt: 1,3662, davon
als Kalkspath abgezogen: 0,1182
1,2480 gr.

Gefunden:		
	Kieselsäure	0,5895
	Thonerde	0,0289
	Eisenoxyd	0,0158
	Schwefelsaure Magnesia	1,2436
	Chlorkalium und Chlornatrium	0,0284
	Kaliumplatinchlorid	0,0367

Das Mineral verlor beim Glühen 16,17% Wasser und Kohlensäure,
angewandt: 0,2980,
Glühverlust; 0,0482.

Eine directe Wasserbestimmung ergab:
angewandt: 1,4803,

gefunden: Wasser 0,1830 = 12,35%
Kieselsäure 0,5950 = 40,20%.

Die Analyse gibt auf 100 berechnet:

		Sauerstoff:
SiO_2[1])	47,24	24,51
Al_2O_3	2,32	1,08
FeO	1,10	0,24
MgO	33,23	13,29
NaO	0,67	0,17
KO	0,57	0,09
HO	14,87	13,22

Es entspricht dieses Sauerstoffverhältniss ziemlich genau d(mel $SiO_2 2RO$, ($R = {}^1/_3M + {}^2/_3H$); berechnet man den gefu Magnesiagehalt für Serpentin, so würde von dem Sauerstoff der säure 19,84, von dem des Wassers 9,92 dazu gebraucht werden

---

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten I meyer in Heidelberg,

---

Quantitative Bestimmung von Magnesia, Kali und Natron : einander.

Von A. Philipps.

Die Bestimmung der Alkalien neben der Magnesia, nach (kannten Methoden kann zum mindesten eine umständliche Arl nannt werden, es ist daher gewiss gerechtfertigt, nach einem ei Verfahren zu suchen. Mit der Prüfung der unten zu beschrei Methode[2]) beschäftigt, wurde ich auf eine Abhandlung über de Gegenstand von Scheerer[3]) aufmerksam. Derselbe schlägt vo

---

1) Die Kieselsäure, wovon ein Theil noch die Form der Glimmerblätt(halten hatte, löste sich beim Kochen mit Kali bis auf einen ganz ı tenden Rückstand.

2) H. Weber, Vierteljahrsschr. f. Pharm. VIII. 161.

3) Th. Scheerer, Analytische Methode zur Bestimmung der Magn(der Alkalien. Ann. Ch. Pharm. CXII. 177.

Man soll die Magnesia und Alkalisalze am besten als schwefelsaure Verbindungen wägen, die geschmolzene Masse in wenig Wasser lösen, und die Lösung auf der Wage in zwei genau gewogene Theile theilen. In dem einen Theile bestimmt man nun auf die gewöhnliche Art die Magnesia und in dem andern Theile das Kali als Kaliumplatinchlorid. Die Menge des Natrons wird wie bei den betreffenden anderen Methoden aus dem Verlust gefunden.

Die Methode, welche ich prüfte, besteht darin, dass man wie Scheerer die drei Basen als schwefelsaure Salze wägt und in Wasser auflöst; in dieser Lösung bestimmt man die Magnesia auf die gewöhnliche Weise und im Filtrat von dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak nach Ansäuerung mit Salzsäure die Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Baryt. Man kann auch, wenn eine hinreichende Menge von Material zu Gebote steht, um die Zeit abzukürzen, die Lösung auf ein bestimmtes Volum bringen, mittelst einer Pipette zwei bestimmte Volume abmessen und in einem derselben die Magnesia und gleichzeitig in dem andern die Schwefelsäure bestimmen. Man erhält so erstens: die Gesammtmenge der Schwefelsäure, welche an die drei Basen gebunden ist, zweitens: die Menge der vorhandenen Magnesia und somit die Menge der schwefelsauren Magnesia; zieht man diese ab von dem Gesammtquantum der Salze, so erhält man als Rest die Quantität der schwefelsauren Alkalien. Da man nun ebenfalls die darin enthaltene Schwefelsäure durch Subtraction der an die Magnesia gebundenen Quantität von der überhaupt gefundenen Schwefelsäure kennt, so hat man alle Data zur Berechnung der Kali- und Natronmenge.

Um die Methode zu controliren, wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurden die drei Sulphate auf ihre Reinheit geprüft

1) 1,927 Grm. Kaliumsulphat bei 100° getrocknet gaben schwefelsauren Baryt 2,576 Grm. = 0,884 Grm. wasserfreie Schwefelsäure = 45,874%. Die Rechnung verlangt 45,871.

2) 0,432 Grm. geglühtes Natriumsulphat gaben 0,705 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,242 Grm. wasserfreier Schwefelsäure oder 56,01%. Die Rechnung verlangt 56,33.

3) 50 C. C. einer Lösung von vorher geglühtem Magnesiumsulpha gaben pyrophosphorsaure Magnesia 0,410 Grm. entsprechend

0,1464 Grm. Magnesia, gaben 0,860 Grm. schwefelsauren Baryt entsprechend 0,2952 Grm. wasserfreie Schwefelsäure. Diese Zahlen repräsentiren ein Aequivalentverhältniss von 1 Magnesia zu 1,008 wasserfreier Schwefelsäure. Es geht ferner daraus hervor, dass in 50 C. C. der Lösung 0,4416 Grm. schwefelsaure Magnesia enthalten sind.

Zur Analyse wurden in 2 Versuchen verwendet:

1) 50 C. C. der genannten schwefelsauren Magnesialösung = 0,4416 $MgSO_4$.
2) 50 C. C. einer schwefelsauren Kalilösung, welche in 250 C. C. 1,503 Grm. KSO_4 enthielt, also 0,3006 Grm.
3) 50 C. C. einer schwefelsauren Natronlösung, welche in 300 C. C. 2,5 Grm. $NaSO_4$ enthielt, also 0,4166 Grm.

Die drei Lösungen wurden gemischt, und Magnesia und Schwefelsäure bestimmt.

I. Versuch ergab 0,410 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,1464 Grm. Magnesia.

II. Versuch ergab 0,413 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,1474 Grm. Magnesia, ferner

I. Versuch ergab 1,940 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6660 Grm. wasserfreier Schwefelsäure oder 57,47%.

II. Versuch ergab 1,966 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6741 Grm. wasserfreier Schwefelsäure oder 58,17%.

Die in dem Salzgemenge enthaltene schwefelsaure Magnesia = 0,4416 enhält

nach der Berechnung	gefunden
Magnesia 0,1472 = 33,33%.	I. V. 0,1464 = 33,15%.
	II. V. 0,1474 = 33,38%.

Das Gesammtquantum der Schwefelsäure in dem Salzgemenge beträgt

nach der Berechnung	gefunden
0,6677 Grm. = 57,62%.	I. V. 0,6660 = 57,47%.
	II. V. 0,6741 = 58,17%.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die zur Berechnung der Alkalien nöthigen Daten hinreichend genau gefunden werden können.

Bei der Ausführung dieser Methode hat man aber ebenso, wie bei der von Scheerer angegebenen, ganz besonders darauf zu achten, dass man

das Salzgemenge nicht zu stark und anhaltend erhitzt, weil sonst leicht etwas Schwefelsäure aus dem Magnesiumsulphat entweichen kann. Bei einem Versuch erhielt ich beim Abdampfen von 50 C. C. meiner Bittersalzlösung einen Rückstand, der nach mehrmaligem schwachen Glühen 0,439 Grm. wog. Es waren somit 0,88% des ganzen Schwefelsäuregehalts weggegangen. Zu meiner Lösung hatte ich eine nicht gewogene Menge einer vollkommen reinen krystallisirten schwefelsauren Magnesia (die Reinheit war durch Analysen von 3 verschiedenen Practicanten und mir constatirt) in einem bedeckten Platintiegel stark geglüht. Die geglühte Masse wog 2,247 Grm. Ich löste sie in Wasser, und da die Lösung nicht klar war, so filtrirte ich sie, süsste den weissen Niederschlag vollkommen aus, verdünnte das Filtrat auf 250 C. C. und bestimmte wie oben angegeben die Menge der schwefelsauren Magnesia in 50 C. C.; sie betrug 0,4416 Grm., was einen Gehalt von 2,208 in 250 C. C. entspricht. Es waren also 0,039 Magnesia ungelöst geblieben oder 0,078 wasserfreie Schwefelsäure weggegangen, mithin 5,02% des ganzen Schwefelsäuregehalts.

Heidelberg, den 7. Dezember 1859.

Erkennung salpetrigsaurer Salze neben salpetersauren.

Von L. Ernst.

G. C. Schäffer hat schon vor längerer Zeit in Silliman's am. J. (XII. 117) *) eine Reaction auf salpetrigsaure Salze neben salpetersauren angegeben, welche so empfindlich sein soll, dass sich noch $^1/_{600000}$ des salpetrigsauren Salzes deutlich nachweisen lasse. Um sie hervorzurufen, versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit 2 Tropfen oder so viel Blutlaugensalzlösung, dass keine merkliche Färbung bewirkt wird, und fügt 1 Tropfen Essigsäure hinzu. Enthält die Flüssigkeit salpetrigsaures Salz, so entsteht sofort, oder bei sehr geringen Quantitäten erst nach einiger Zeit eine gelbe Färbung. — Das gelbe Blutlaugensalz geht in rothes über, dessen Lösungen bekanntlich bei sehr starker Verdünnung noch eine deutlich wahrnehmbare gelbe Farbe haben. —

---

*) Jahresb. Liebig u Kopp f. 1851. 625. Ann. Ch. Pharm. LXXX. 357. Pol. Notizbl. XIV. 302, Dingl. pol. J. CLIV. 302.

Bei Gelegenheit der Bereitung von salpetrigsaurem Baryt zum Einwirkenlassen auf Amidverbindungen habe ich die Mutterlaugen der verschiedenen Krystallisationen auf salpetrigsaures Salz sowohl nach dieser Methode als auch in der Weise geprüft, dass ich sie mit dünnem Stärkekleister, einem Tropfen Jodkaliumlösung und Essigsäure versetzte, die Anwesenheit desselben gab sich dann durch Bildung von Jodstärke sofort zu erkennen.

Bei Vergleichung der beiden Methoden fand sich, dass bei der letzteren eine Färbung durch Jodstärke noch sehr deutlich hervortritt, wenn bei der ersteren das gebildete Ferridcyankalium die Flüssigkeit nicht mehr färbt. Wenn man nun nach Schäffer durch seine Reaction noch $^1/_{600000}$ erkennt, so würde man auf letztere Art eine noch geringere Menge nachzuweisen im Stande sein.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Eisenvitriol ist bekannt, es wird jedoch in manchen Büchern angegeben, dass neutrale salpetrigsaure Salze schon auf Eisenvitriol wirken. Sind beide Salze vollkommen neutral, so tritt selbst in concentrirteren Lösungen nur eine schwache Reaction ein, indem die Flüssigkeit gelb wird.

Fügt man jedoch einer Mischung eines neutralen salpetrigsauren Salzes mit Eisenvitriol Essigsäure hinzu, so tritt eine tief dunkelbraune Färbung ein. Doch ist diese Reaction weniger empfindlich als die Schäffer'sche und ungleich weniger scharf, als die, welche ich anwandte. In allen drei Fällen der Erkennung salpetrigsaurer Salze wird eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Salz durchaus nicht verändert, da die Essigsäure eine Zersetzung des Salzes nicht bewirken kann. Eine Erkennung beider Salze neben einander ist also ermöglicht.

Schäffer gibt weiter an, dass man salpetersaure Salze nach seiner Methode ebenfalls nachweisen könne, wenn man sie durch Digestion mit geschabtem Blei zu salpetrigsauren Salzen reducirte. Es geht allerdings durch Digestion mit Blei oder Kupfer etwas salpetersaures Salz in salpetrigsaures über, doch ist seine Menge trotz längerer Digestion eine sehr geringe, wie mir dies die Trennung derselben durch Behandeln mit Weingeist bewies, und nur der Schärfe der genannten Reactionen ist der Nachweis der salpetrigen Säure zu verdanken.

Die durch Essigsäure aus salpetrigsauren Salzen frei gemachte salpetrige Säure wirkt auch entfärbend auf Indigotinctur.

Zur chemischen und pharmaceutischen Technik.

Auf der Apothekerversammlung im Jahr 1857 zu Heidelberg zeigte ich einen Kolben vor, dessen ich mich zur Präcipitation von verschiedenen chemischen Verbindungen in der quantitativen Analyse bediene. Er unterscheidet sich in der Form von den gewöhnlichen sogenannten Stehkolben dadurch, dass Bauch (Kugel) und Hals (Cylinder) in einander verlaufen und einen Kegel bilden. Der Boden ist wie der eines Stehkolbens, etwas eingezogen und geht dann durch eine leichte Rundung in die Kegelform über. Der Durchmesser des Bodens ist = 3, wenn die Höhe des Kolbens von der Mitte des Bodens bis zur Mündung = 6 und der Durchmesser der Mündung = 1 ist. Die letztere ist mit einem Hüttenrand versehen; die Form des ganzen Gefässes erinnert an die Digrirfläschen der Apotheken.

Ich habe so geformte Kolben, die man Präcipitirkolben oder auch Becherkolben nennen kann, durch H. Conr. Kittel in Frankfurt a. M. und durch H. Kirner-Willmann in Heidelberg in mehreren Grössen anfertigen lassen und benutze dieselben zu den verschiedensten Zwecken. Sie vereinigen die Vortheile der Bechergläser mit denen der gewöhnlichen Kolben. Man kann darin auf freier Flamme kochen, ohne ein Springen befürchten zu müssen; wenn man einen Trichter aufsetzt, so ist auch das Herausspritzen von Flüssigkeitstheilchen unmöglich; man kann daraus ebenso bequem wie aus einem Becherglas die an den Wänden und dem Boden ansitzenden Partikelchen des Niederschlags mittelst einer Feder herausschaffen, weil man alle Stellen des ganzen inneren Gefässes mit der Federfahne zu erreichen im Stande ist. Niederschläge, die sich wie schwefelsaurer Baryt, oxalsaurer Kalk etc. leicht an den Wänden hinaufziehen und sich auch nach oft wiederholtem Ausspülen aus einem Becherglas sehr schwierig auf's Filter bringen lassen, können aus dem Becherkolben mit der grössten Leichtigkeit herausgeschafft werden, indem man das Waschwasser gehörig damit schüttelt.

Der Präcipitirkolben eignet sich ferner noch ganz vorzüglich zum Decantiren *) und zum Scheiden von 2 verschieden schweren, nicht mi-

*) Wenn man die Mündung so enge und den Kegel entsprechend höher machen lässt, so dass man mit dem Daumen schliessen kann, dann ist der Becherkolben auch besser wie ein gewöhnlicher zum Decantiren des Chlorsilbers geeignet.

einander mischbaren Flüssigkeiten, die leichtere sammelt sich vollständig über der schwereren an. Ebenso ist er sehr brauchbar zur Zersetzung von kohlensauren Salzen durch stärkere Säuren — ich benutze ihn zu alkalimetrischen Bestimmungen —, zur Zersetzung von Metallen und Schwefelmetallen durch Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, zum Zwecke quantitativer Bestimmungen etc.

Es ist nicht nöthig, noch weitere Vorzüge anzuführen; denn wer einmal ein Instrument in die Hand nimmt, der findet auch bald seine Anwendbarkeit selbst. Der einzige Misstand, welcher sich bis jetzt bei einigen gefunden hat, ist der, dass die Hüttenrände manchmal, gerade wie bei vielen Bechergläsern und Kolben, ohne sichtbare Veranlassung abspringen. Wenn die Rände besser gekühlt werden, so muss dieser Uebelstand natürlich wegfallen. E.

Bunsen und Roscoe. Photochemische Untersuchungen. Pogg. Ann. XCVI. 373, C. 43 und 481, CI. 235, CVIII. 193.

Die chemischen Wirkungen des Lichts sind zuerst von Draper gemessen worden, doch haben erst die neueren photochemischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe Anhaltspunkte zu absoluten Messungen gegeben, indem sie den eigenthümlichen Erscheinungen, welche bei der photochemischen Wirkung auftreten und den zahlreichen Fehlerquellen eine tiefeingehende Prüfung widmeten.

Sie massen die chemischen Wirkungen des Lichtes durch die Menge von Chlor und Wasserstoff, welche es zu Chlorwasserstoff zu verbinden im Stande ist. Beide Gase entwickelten sie durch Elektrolyse aus flüssiger Salzsäure von 30 Procent, und leiteten sie in ein der Beleuchtung zu unterwerfendes Gefäss, das Insolationsgefäss, welches zum Theile mit Wasser zur sofortigen Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffs gefüllt war. Die Wirkung des Lichtes hängt sehr wesentlich davon ab, ob diesem Chlor und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, in welchem sie sich verbinden, also zu gleichen Volumen, ausgesetzt werden; dies wurde erreicht, indem man die Gase, von welchen das Chlor anfangs in viel stärkerem Maasse absorbirt wurde, so lange (mehrere Tage) durch das Wasser hindurchleitete, bis bei dem vorhandenen Drucke die Zu-

sammensetzung des Gasgemenges sich nicht mehr änderte. Von der Richtigkeit dieser, aus den Absorptionsgesetzen folgenden Thatsache überzeugten sich die Verfasser noch durch eine besondere Analyse des Gasgemisches. Jede Temperatur- und Druckveränderung musste jedoch vermieden werden, weil sich durch eine solche die Menge der absorbirten, also auch das Verhältniss der Gase in dem Gemenge verändert hätte. Nach geschehener Durchleitung wurde das Chlorknallgas durch einen Glashahn abgesperrt, während das bei sehr verringertem galvanischen Strom noch weiter entwickelte Gas ohne Druckänderung auf anderem Wege abfloss, wurde sodann dem Lichte ausgesetzt, und die durch Absorption der vom Lichte gebildeten Salzsäure entstandene Volumverminderung durch das Vorrücken eines Wasserfadens, der das Gas absperrte, gemessen. Das Chlorknallgas war dabei vor jeder Erwärmung, besonders der durch die Lichtquelle, die Flüssigkeit vor der Beleuchtung geschützt. Als Lichtquelle wurde in der Regel eine Leuchtgasflamme von bestimmten Dimensionen benützt, welche, vor seitlichen Luftströmungen geschützt, unter geringem Drucke ausströmte. Die Verfasser überzeugten sich durch Versuche von der genauen Beständigkeit dieser Lichtquelle. Temperatur- und Barometerschwankungen hatten keinen merklichen Einfluss auf den Gang des Instrumentes.

Es ergab sich zunächst die merkwürdige Thatsache, dass die photochemische Wirkung nur ganz allmählig auftritt, und sich erst nach Verlauf von mehreren Minuten zu einem Maximum steigert, eine Erscheinung, welche die Verfasser mit dem Namen der photochemischen Induction bezeichnen. Eine weitere Volumverminderung, welche noch mehrere Sekunden nach der Verdunklung andauerte, erklären die Verfasser daraus, dass während der Bestrahlung die Temperatur des Gasgemenges erhöht worden sei, und führen auch für diese Erklärung Versuche an, welche sie über die Abkühlung eines dem Insolationsgefässe gleichen Gefässes anstellten. Indem nun die photochemische Induction selbst einer besondern Untersuchung unterworfen wurde, fand sich, dass dieselbe verzögert wurde, wenn die zu durchstrahlende Chlorknallgasmasse eine grössere Tiefe hatte, was die Verfasser dadurch erklären, dass das Licht wegen der bedeutenden Auslöschung, die es erfährt, vorzugsweise die vordersten Schichten inducire, welche bei der Vermischung mit den übrigen Schichten ihre Induction wieder verlieren; ferner dass bei erhöhter

Lichtintensität das Maximum der Empfindlichkeit früher eintrat; und dass nach der Verdunklung das Chlorknallgas in einiger Zeit seine Empfindlichkeit wieder vollständig verlor, und dieselbe Zeit brauchte, um das Maximum der Empfindlichkeit zu erreichen, wie frischbereitetes Gas. Die von Draper aufgestellte Erklärung der Induction, wonach durch das Licht Chlor und Wasserstoff in einen allotropischen Zustand übergeführt würden, in welchem sie sich leichter verbänden, suchten die Verfasser dadurch zu widerlegen, dass sie beide Gase getrennt dem Tageslichte aussetzten, und darauf in das Insolationsgefäss leiteten, indem in diesem Falle dieselbe Zeit erfordert wurde, um das Maximum der Empfindlichkeit zu erreichen, als wenn sie im Dunklen geblieben wären. Aeusserst geringe Verunreinigungen des Chlorknallgasgemenges durch einen Ueberschuss von Chlor oder Wasserstoff, und besonders durch Sauerstoff ($^5/_{1000}$), verringerten das Maximum der Wirkung sehr bedeutend; Chlorwasserstoffsäure, welche in dem Verhältniss von $^{13}/_{10000}$ dem Gase beigemengt wurde, brachte keine merkbare Schwächung der Wirkung hervor. Ein sehr geringer Zusatz ($^6/_{1000}$) von nicht inducirtem Gase zu inducirtem verminderte im ersten Augenblicke die Wirkung um fast die Hälfte. Ein anderes sehr merkwürdiges Resultat war, dass Verunreinigungen des Chlorknallgases durch andere Gase, z. B. atmosphärische Luft, in so kleinen Mengen, dass dadurch das Maximum der Wirkung nicht verringert wurde, die Zeit, welche nöthig war, um dieses Maximum zu erreichen, sehr erheblich verkürzten, wenn die Gasmischung vor der Bestrahlung einige Zeit im Dunklen sich selbst überlassen wurde. Leider sind keine Versuche darüber angeführt, ob das Maximum der Empfindlichkeit durch eine kleine Beimischung von Chlorwasserstoffsäure wesentlich beschleunigt oder gar plötzlich herbeigeführt werde, da die Vermuthung wenigstens sehr nahe liegt, dass es die Gegenwart der neugebildeten und noch nicht absorbirten Chlorwasserstoffsäure sei, durch welche in dem Insolationsgefässe das Chlorknallgas inducirt, d. h. in einen verbindungsfähigeren Zustand übergeführt werde.

Die Verfasser, welche die photochemische Induction als ein Beispiel und wegen ihrer Einfachheit gewissermassen als das Muster der katalytischen Erscheinungen ansehen, wiesen auch durch Versuche eine Analogie nach zwischen ihr und andern rein chemischen katalytischen Wirkungen, wie der Umwandlung des Brom's in Bromwasserstoffsäure in

einer wässrigen mit Weinsäure versetzten Bromlösung, in der Art, dass bei beiden Erscheinungen die Schnelligkeit des Wachsens der chemischen Wirkung zu einer bestimmten Zeit ein Maximum erreicht. Sie erklären ferner aus der photochemischen Induction eine den Photographen bekannte Thatsache, dass vorher dem Lichte ausgesetzte Theile eines photographischen Papiers, wenn auch noch keine Wirkung sichtbar ist, bei einer nochmaligen Beleuchtung einen sichtbaren Eindruck erfahren, während die vorher nicht beleuchteten Theile noch unverändert bleiben.

Hierauf stellten sich die Verfasser die Frage, ob durch den Vorgang der chemischen Lichtwirkung Licht vernichtet werde. Um diese zu lösen, musste zunächst das Verhältniss bestimmt werden, in welchem das Licht beim Durchgange durch durchsichtige Körper wie Glasplatten durch Reflexion geschwächt wird. Dies geschah durch photochemische Messungen, und es zeigte sich dabei die Möglichkeit, aus diesen Messungen den Brechungsexponenten vollkommen durchsichtiger Medien abzuleiten. Sodann wurde die Absorption des Lichtes durch Chlor und eine gefärbte Flüssigkeit bestimmt, indem die chemische Wirkung vor und nach Einschaltung eines solchen Körpers gemessen wurde; es ergab sich das Gesetz, dass sich die absorbirten Lichtmengen der Dichtigkeit der färbenden Substanz proportional ändern. Die Absorption im Chlorknallgase wurde gemessen, indem das Licht im Insolationsgefässe verschieden lange Schichten des Gasgemenges durchlief, und die photochemischen Wirkungen verglichen wurden, da ein direktes Einschalten von Chlorknallgas vor das Gefäss, wie es die Verfasser später für Sonnenlicht anwandten, hier nicht zulässig erachtet wurde. Die daraus berechnete Absorption des Lichtes war grösser als dem Chlor allein zugekommen wäre; es musste also dieser Ueberschuss der Auslöschung des Lichtes durch die chemische Wirkung zugeschrieben werden. Da bei allen diesen Versuchen die Voraussetzung gemacht wurde, dass das Licht beim Fortschreiten durch absorbirende Mittel in geometrischer Progression abnehme, diese Voraussetzung aber nur bei homogenem Lichte gilt, während bei zusammengesetztem Lichte durch die Absorption selbst die Zusammensetzung des Lichtes, also auch dessen weitere Absorption verändert wird, so schreiben die Verfasser selbst diesen Versuchen keine zu grosse Genauigkeit zu, so dass sich also mehr die Thatsache des Licht-

verbrauchs zum Behufe der chemischen Wirkung als die Grösse desselben verbürgen liess. Uebrigens verhielten sich verschiedene Lichtquellen wie Steinkohlengas, Himmelslicht am Morgen und Nachmittage sehr verschieden in Bezug auf ihre Absorption durch Chlorknallgas.

Zuletzt beschäftigten sich die Verfasser mit der Untersuchung der photochemischen Wirkungen der Sonne. Es war zu diesem Zwecke zunächst ein allgemein vergleichbares und absolutes Maass der chemischen Strahlen nöthig, und sie wählten als Normalflamme eine Kohlenoxydflamme, welche aus einer 7 mm. im Durchmesser haltenden Oeffnung eines Platinbrenners brennt, und unter einem ganz verschwindenden Drucke einen Gaszufluss von 5 Cub. cm. von 0° C. und 0,76 m. Druck erhält. Das Kohlenoxydgas war aus reinem ameisensaurem-Natron mit Schwefelsäure bereitet und mit Kalilauge gewaschen. Sie hatten sich ausserdem überzeugt, dass bei mässigen Aenderungen des Gaszuflusses der Zuwachs der von der Flamme ausgeübten chemischen Wirkung zu dem Zuwachse des Gaszuflusses in einem bestimmten von ihnen gemessenen Verhältnisse steht. Als chemische Lichteinheit, deren 1000 auf einen Lichtgrad gehen, nahmen sie diejenige chemische Wirkung, welche die Normalflamme bei 1 m. Entfernung auf normales Chlorknallgas ausübt, wenn die Tiefe des Insolationsgefässes gering genug ist, um von der Lichtabsorption absehen zu können. Chemische Beleuchtung ist diejenige Menge chemisch wirksamen Lichtes, welche senkrecht auf eine Ebene fällt; chemische Leuchtkraft einer Lichtquelle ist das Quadrat der in Metern ausgedrückten Entfernung, bei welcher sie die Beleuchtung von einer Lichteinheit hervorbringt; chemische Helligkeit die senkrecht von einer leuchtenden Fläche auf ein Flächenelement auffallende photochemisch gemessene Lichtmenge, dividirt durch die scheinbare Grösse der leuchtenden Fläche. Ein anderes Lichtmaass, welches statt auf den Ursachen, vielmehr auf den Wirkungen des Lichtes beruht, erhält man nach den Verfassern, wenn man die Höhe der Salzsäureschicht in Metern — Lichtmeter — bestimmt, welche eine Lichtquelle erzeugt, die eine unendliche Schicht von Chlorknallgas durchstrahlt. Um aus den Beobachtungen diese Maassbestimmung abzuleiten, musste natürlich die erhaltene Wirkung um den Antheil vermehrt werden, welcher durch die vor der Lichtquelle eingeschalteten Medien verloren geht, ferner, weil die Dicke der Chlorknallgasschicht nur eine endliche war, aus der er-

haltenen Wirkung die Wirkung auf eine unendliche Schicht mit Rücksicht auf den Auslöschungskoeffizienten des Chlorknallgases berechnet werden. So fand sich, dass die früher angewandte Kohlengasflamme in 21,6 Cm. Entfernung eine 0,08204 Cm. hohe Salzsäureschicht erzeugte, und in einer unendlichen Chlorknallgasatmosphäre 481,1 Cub. Cm. Salzsäure in der Minute bilden würde.

Um nun zuerst die Strahlen, welche ein Punkt der Erdoberfläche in Folge der atmosphärischen Lichtzerstreuung vom Himmelsgewölbe empfängt, zu messen, beschränkten sich die Verfasser darauf, das Licht eines Stückes des Himmelsgewölbes im Zenith bei verschiedenen Zenithdistanzen der Sonne photochemisch zu bestimmen, und die Helligkeit dieses Zenithstückes bei verschiedenen Zenithdistanzen der Sonne mit der Helligkeit des ganzen Himmels optisch zu vergleichen. Es ist dies auch gestattet, wenn man annimmt, dass die optischen und chemischen Strahlen der Sonne in der Atmosphäre in gleichem Verhältnisse absorbirt werden. Die optische Vergleichung geschah mittelst des Papierdiaphragma's mit Stearinfleck, der auf der einen Seite durch irgend welche, auf der andern durch die zu vergleichenden Lichtquellen beleuchtet, so hell erscheinen muss als das Papier. Alle Beobachtungen geschahen bei vollkommen wolkenlosem Himmel so, dass, während die eine Seite des Diaphragma's auf dieselbe Weise durch Tageslicht, das durch verschiedene Kreisausschnitte in messbarem Verhältnisse durchging, beleuchtet wurde, die andere Seite zuerst Licht vom Zenith, dann Licht vom ganzen Himmelsgewölbe empfing, das aber durch eine hohle mit zahlreichen Löchern von bekanntem Durchmesser versehene metallene Halbkugel in bekanntem Verhältnisse geschwächt war; natürlich mit Ausschluss des directen Sonnenlichtes. Auf diese Weise wurde eine Regel über die Abhängigkeit des Himmelslichtes von dem Zenithabstande der Sonne gefunden. War der Himmel dagegen dünn bewölkt, so war sein chemisches Beleuchtungsvermögen in der auffallendsten Weise gesteigert, bei sehr dicken Wolken bedeutend vermindert.

Die chemische Wirkung des direkten Sonnenlichtes wurde gemessen, indem dasselbe durch eine feine Oeffnung von genau gemessenem Durchmesser in dünner Platte auf das Instrument fiel. Aus der so bei verschiedenen Zenithdistanzen der Sonne erhaltenen Wirkung wurde die atmosphärische Absorption der Sonnenstrahlen abgeleitet, welche so gross

gefunden wurde, dass das Sonnenlicht eine 22100 M. dicke Luftschicht von 0° C. und 0,76 M. Druck durchstrahlen muss, bis seine chemische Wirkung auf $^1/_{10}$ geschwächt ist. Durch Elimination dieser Auslöschung fanden die Verfasser, dass die Sonnenstrahlen in der Entfernung, in welcher die Erde von der Sonne steht, die Wirkung von 35,3 Lichtmetern haben, und dass die Sonne in einer sie umgebenden Chlorknallgasatmosphäre in jeder Minute etwas mehr als $25^1/_2$ Billionen Cubikmeilen Chlorknallgas zu Salzsäure verbinden würde. Die erhaltenen Resultate wurden auch zu einer Vergleichung des Sonnen- und Himmelslichtes benützt, die bestätigt wurde durch die Wirkung beider Lichtquellen auf photographisches Papier. Hiernach ist die chemische Wirkung des Sonnenlichtes auf eine horizontale Fläche stärker als die des Himmelslichtes vom Aequator bis beinahe zur Breite von Heidelberg, von da an aber schwächer. Es wurde ferner die chemische Helligkeit der Sonne mit der eines brennenden Magnesiumdrahtes, der übrigens von den Verfassern als Erleuchtungsmaterial empfohlen wird, verglichen; und es wurde erstere bei gleicher scheinbarer Grösse 128,2 mal grösser als die letztere gefunden; die Verhältnisszahl für die optischen Helligkeiten war jedoch noch etwa 14 mal grösser als die für die chemischen. Eine Vergleichung der chemischen Wirkungen verschiedener Theile des Sonnenspektrums, wobei nur Quarzlinsen und Prismen angewandt wurden, zeigte ein Maximum etwas diesseits der Linie H, und ein zweites kleineres Maximum etwas jenseits dieser Linie. Diese Versuche entsprachen jedoch nur einem Stande der Sonne, bei welchem deren Strahlen eine Atmosphäre von der Tiefe von 9647 m. zu durchlaufen hatten, die Dichte der Atmosphäre überall dem Drucke von 0,76 m. bei 0° C. entsprechend angenommen. Bei einem andern Stande der Sonne war die Vertheilung eine verschiedene.

Ueber die Unterschiede in der Zusammensetzung, welche die Schaaf- und die Eselsmilch zu verschiedenen Tageszeiten darbietet.

Von Pietro Stefanelli.

Il Tempo, I. 36. — Enciclopedia contemporanea von Lano IV. 97. — Bullettino bibliografico von Bologna.

Bödecker hat bekanntlich die Vermuthung ausgesprochen, dass

die oft grosse Abweichung der Analysen von im Normalzustand befindlicher Milch darin ihren Grund haben könne, dass die Experimentatoren die Stunden, zu welchen die Milch von den Thieren genommen worden, nicht hinreichend berücksichtigt hätten. Diese Vermuthung hat sich durch eine Reihe vergleichender Analysen, welche Bödecker von zu 3 verschiedenen Tageszeiten gemolkener Kuhmilch anstellte, vollständig bestätigt. Er fand:

1) Dass ein namhafter Unterschied zwischen der ein und demselben Thiere zu verschiedenen Tageszeiten entzogenen Milch besteht.

2) Dass eine bemerkliche Zunahme des Fettgehaltes vom Morgen bis zum Abend stattfindet.

3) Dass die Menge der Proteinkörper, Albumin und Caseïn nahezu dieselbe bleibt.

4) Dass die Menge des Milchzuckers um Mittag am grössten ist, und gegen Abend abnimmt.

Nach Bödecker untersuchte auch Wicke die Ziegenmilch, bei welcher er gleichfalls einen merklichen Unterschied wahrnahm, je nach der Zeit, zu welcher sie dem Thiere entzogen worden war, ohne jedoch dieselbe Regelmässigkeit wie bei der Kuhmilch zu beobachten. Er stellte indessen fest, dass die Buttermenge in der Ziegenmilch im Allgemeinen während des Tages zunimmt, dass aber zuweilen die Milch vom Morgen am reichsten und die vom Abend am ärmsten an Butter ist, er fand ferner, dass die Menge der Salze und des Milchzuckers in der Ziegenmilch zu den verschiedenen Stunden des Tages keine Veränderung zu erleiden scheint.

Um die Untersuchungen der beiden genannten Forscher zu vervollständigen, unternahm Stefanelli eine Prüfung der zu den drei gewöhnlichen Tageszeiten, Morgens, Mittags und Abends erhaltenen Schaaf- und Eselsmilch. Die Methode, welche er befolgte, ist die von Haidlen angegebene. In Betreff der Thiere, von welchen die Milch genommen wurde, vergewisserte sich Stefanelli, dass sie ganz gesund und von gleichem Alter seien und während der ganzen Untersuchung in gleichbleibender Weise gefüttert wurden. Die Milch wurde Morgens um 6, Mittags um 12 und Abends um 8 gemolken, und immer darauf geachtet, dass die sämmtliche, in dem Euter befindliche Milch herausgezogen wurde, damit niemals die zu einer Zeit des Tages genommene

Milch einen Theil der in der vorhergehenden Periode erzeugten enthi ten konnte. Unter diesen Vorsichtsmassregeln führte Stefanelli ei beträchtliche Anzahl von Analysen aus, folgende Tabelle giebt die Mi telresultate dieser Analysen.

	Eselsmilch.			Schaafmilch.		
	Morgen-Milch	Mittags-Milch	Abend-Milch	Morgen-Milch	Mittags-Milch	Abenc Milch
Wasser . . .	90,987	91,399	90,195	83,860	82,997	81,9(
Fetter Stoff (Butter) . . .	0,625	0,723	1,184	6,240	7,101	7,5(
Milchzucker .	6,158	5,862	6,103	3,720	3,476	3,7(
Casein und Albumin . .	1,860	1,616	2,189	5,200	5,424	5,8
Salze	0,370	0,400	0,329	0,980	1,002	0,9
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,0(

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

1) Dass auch in der Esels- und Schaafmilch eine merkliche Ve mehrung in den fetten Stoffen (Butter) vom Morgen zum Abend stat findet.

2) Dass die Menge der Proteinkörper (Casein und Albumin) i Allgemeinen gegen den Abend im Zunehmen ist.

3) Dass das Verhältniss des Zuckers Morgens am grössten u Mittags am geringsten ist.

4) Dass die Menge der Salze wenig bemerkbare Veränderung(erleidet.

5) Dass in der Schaafmilch das Wasser vom Morgen zum Abe regelmässig abnimmt, während es bei der Eselsmilch sein Maximum u Mittag erreicht.

Der Autor schliesst seine Denkschrift mit der Bemerkung, da die von ihm erzielten Resultate nützlicher Anwendung fähig sein kön ten. In der That, da die Eselsmilch oft der Therapie ein wirksam Mittel ist, so wird es von grossem Nutzen sein, zu wissen, zu w(chen Tageszeiten sie am reichsten an Proteinmaterial sei, und zu w(chen sie am meisten Respirationsmittel enthält. Dasselbe kann m sagen (wenn auch in anderer Beziehung) von der Schaafmilch sagen, aus w(cher die Schaafzucht einen so ausgedehnten Vortheil zieht.

Ueber einige neue Zersetzungsweisen der Jodalkali-Metalle und von der möglichen Anwendung derselben zu einer vortheilhaften Methode der Jodextraktion.

Von P. Stefanelli und L. Doveri.

1. Abtheilung.

Gazetta medica italiana-toscana IX. 43. — N. Cim. VI. 289. — Enciclop. cont. IV. 11. — Monitore tosc. 1858. 17. — Il Tunico. I. 1.

Nachdem Ramon de Luna ermittelt hatte, dass die schwefelsaure Magnesia der freien Schwefelsäure bei der Ausscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter, der Salzsäure aus dem Kochsalz und des Chlors aus letzterem mit Manganbioxyd substituirt werden könne, unternahmen Stefanelli und Doveri verschiedene Experimente, um zu bestimmen, ob die Jodalkalimetalle bei einer ähnlichen Behandlung wie die, welche Ramon de Luna bei dem Chlornatrium anwandte, um das Chlor daraus zu entwickeln, zur Zersetzung geneigt wären. Diese Experimente führten zu folgenden Resultaten, welche sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht als auch in Bezug auf practische Anwendung von Wichtigkeit sind.

1) Die Jodalkalimetalle erleiden eine vollkommene Zersetzung (indem sie freies Jod entbinden), wenn sie mit schwefelsauerm Kalk bei Luftzutritt geglüht werden.

2) Dasselbe geschieht, wenn man ohne Luftzutritt eine Mischung von Kalium- oder Natriumjodür mit schwefelsaurem Kalk und Manganhyperoxyd erhitzt.

3) Eine ausserordentlich reichliche Jodentwickelung erhält man schon, wenn man eine einfache Mischung von Jodkalium mit Manganhyperoxyd gelinder Wärme aussetzt, andrerseits wirkt dieses letztere auf die Chloride der Alkalimetalle gar nicht und auf die Bromide nur sehr wenig ein.

4) Verschiedene andere leicht reducirbare Metalloxyde verhalten sich in gleicher Weise wie Manganbioxyd, wenn sie mit den Jodalkali-Metallen erhitzt werden, ihre Wirkung ist indessen weit langsamer.

Die leichte Zersetzung der Jodalkalimetalle mittelst des aus dem Manganbioxyd entbundenen Sauerstoffs führte die Autoren auf eine sehr einfache Methode der Jodextraction aus der Mutterlauge der Varecksalze

statt der heutigen Tages gebräuchlichen. Dieselbe besteht darin, dass man in irdenen Retorten eine innige Mischung des Abdampfungsrückstandes besagter Mutterlaugen mit Manganhyperoxyd glüht.

Die Autoren sind der Ansicht, dass diese Methode die hauptsächlichen Mängel und Nachtheile der bisher angewendeten vermeidet.

2. Abtheilung.

Gel. in der Akademie der Künste und Manufakturen in Florenz. — Mon. Tosc. 2. 7. 58.

Durch eine grosse Anzahl, von Andern noch nicht angestellter Experimente haben sich Stefanelli und Doveri mit genügender Sicherheit überzeugt, dass der aus dem Manganbioxyd und aus andern Metalloxyden in Berührung mit den Jodalkalimetallen bei gemässigter Temperatur und in gewissen Fällen, wunderbarer Weise auch bei ziemlich hoher Temperatur entbundene Sauerstoff sich in dem besondern Zustand befindet, welchen die Chemiker mit dem Namen Ozon, aktiver Sauerstoff etc. bezeichnen, oder wenigstens in einem ähnlichen Zustande.

Indem sie untersuchten, welche Wirkung die Jodalkalimetalle auf verschiedene Quecksilberpräparate ausüben, bemerkten sie, dass eine Lösung von Kaliumjodür oder von Jod mit dreibasisch schwefelsaurem Quecksilber (turpetum minerale), eine unauflösliche Substanz von rothbrauner Farbe und ausserordentlicher Veränderlichkeit durch des Licht bildete. Sie behalten sich vor, die Eigenschaften dieser Substanz zu veröffentlichen.

Schliesslich stellten sie fest, dass man durch Sublimation Ammoniumjodür und -Bromür erhalten kann, wenn man in geeigneten Gefässen eine Mischung von Kaliumjodür oder -Bromür mit schwefelsaurem Ammoniak in äquivalenten Mengen erhitzt. Die Produkte, welche man so erhält, sind zwar von schönem Ansehen, aber nicht vollkommen rein, sie enthalten in der That immer ein wenig unzersetztes schwefelsaures Ammoniak. Wenn es gelänge, diesen Uebelstand zu beseitigen, wäre die neue Methode der Leichtigkeit und Billigkeit wegen der bisher angewandten vorzuziehen, nämlich der direkten Vereinigung der Jodwasserstoffsäure mit dem Ammoniak. Dies würde sich als sehr nützlich erweisen, indem das Ammoniumjodür gegenwärtig häufig bei der Photographie gebraucht wird.

Von der auflösenden Wirkung, welche einige Trinkwasser auf das Blei ausüben.

Von P. Stefanelli.

Il Tempo. II. 343. — Mon. Tosc. 19. 10. 58.

Es ist bekannt, dass die Chemiker ziemlich uneinig sind hinsichtlich der Ursachen, welche bewirken, dass das Fluss-, Quell- oder Brunnenwasser das Blei aus den Behältern, in welchen es sich befindet, oder aus den Röhren, welche es durchläuft, auflöst. Einige behaupten, dass das Vorhandensein der Sulfate die Auflösung verhindere; andere läugnen diesen Einfluss. Viele sind sodann der Ansicht, dass die Chlorüre und die Nitrate die Auflösung unterstützen und dass die Gegenwart doppeltkohlensauren Kalkes im Wasser sie vermindere, indem derselbe zur Bildung des unauflöslichen kohlensauren Blei's Veranlassung gebe. Medlock bemerkt, dass jedesmal, wenn das Wasser organische Stoffe im Zustand der Zersetzung enthält, es fähig wird, das Blei aufzulösen, durch die Salpetersäure oder salpetrige Säure, welche sich in ihnen durch die Oxydation des in der Fäulniss entbundenen Ammoniaks bildet.

Nachdem Stefanelli diese und andere abweichende Ansichten der Chemiker bezüglich der fraglichen Ursachen angeführt und beleuchtet hat, geht er dazu über, seine eigne, zur Aufklärung des Gegenstandes unternommenen Versuche darzulegen. Die Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Die Eigenschaft, das Blei merklich aufzulösen, wird dem Wasser mitgetheilt:

1) Durch die Nitrate und in gewissen Fällen auch durch die Chloride.

2) Durch den Kalk und die Alkalien.

3) Durch das doppeltkohlensaure Kali und das doppeltkohlensaure Natron in sehr hohem Grade.

Sulfate üben nicht die angegebene präservative Wirkung auf das Wasser aus; dasselbe wird von den Jodiden, den Bromiden und den Fluoriden gesagt.

Doppeltkohlensaurer Kalk und Magnesia führen im Trinkwasser das Blei aus dem auflöslichen in den unauflöslichen Zustand, d. h. in den kohlensauren über; wenn man indessen die Schwierigkeit berück-

sichtigt, mit welcher die feinen Theilchen dieses Produktes sich zu Boden setzen, so kann man seine Bildung nicht als Schutz vor den schädlichen Wirkungen der Bleivergiftung annehmen.

„Um jedoch solchem Uebelstande abzuhelfen (fügt der Verfasser hinzu) „kann man, wo es Noth thut, zum Filtriren seine Zuflucht nehmen, indem man Filter anwendet, welche hauptsächlich aus in kleine „Stückchen zertheilten Kohlen bestehen. Indem man so verfährt, erzielt man zwei wesentliche Vortheile: Man befreit das Wasser von „dem kohlensauren Blei, welches darin suspendirt ist, und man entzieht ihm ferner jene Spuren auflöslicher Bleiverbindungen, welche „zuweilen der zersetzenden Wirkung der doppeltkohlensauren Kalk- und „Bittererde entgehen, sehr schwache Spuren zwar, aber doch auf die „Dauer einer nachtheiligen Wirkung auf die organischen Lebensfunktionen fähig."

Reoautometer des Professors Giuseppe Lo Cicero.

In der Zeitschrift La Corrispondenza Scientifica di Roma ward die Erfindung eines neuen Galvanometers angezeigt, bei welchem der elektrische Strom sein eigenes Maass angiebt, durch den Magnetismus, welchen er einem Cylinder von weichem Eisen im Verhältniss zu der Stärke dieses Stromes mittheilt und desshalb Reoautometer genannt wird. Der Erfinder desselben, Professor Giuseppe Lo Cicero von Palermo verspricht sich von diesem Instrument, dass es sich als einfach und ökonomisch erweisen werde, und zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte, der Stärke des Stromes und der Verhältnisse der Widerstände dienen könne.

Dieses neue Galvanometer unterscheidet sich von den andern bisher angewandten:

1) Dass in diesen sich eine Magnetnadel befindet, welche bei dem neuen durch einen Cylinder von weichem Eisen ersetzt ist, der magnetisch wird, wenn der Strom die Spirale durchläuft.

2) Bei den gewöhnlichen Galvanometern wirkt die Kraft in schiefer Richtung, wenn die Nadel sich verrückt, und um die Wirkung beim Abweichen der Nadel direkt zu erhalten, bringt man bei der Sinusbussole die bewegliche Spirale in parallele Richtung mit der Nadel, dagegen ist bei dem Reoautometer die Kraft immer direkt.

3) Bei jenen ruht die Nadel im magnetischen Meridian, bei diesem ist die Nadel im Gleichgewicht in der Senkrechten zum Meridian selbst.

4) Das Ersetzen der Magnetnadel durch das weiche Eisen entfernt den Uebelstand, welcher durch die Veränderungen des Magnetismus in den Magnetnadeln entsteht.

5) Endlich ist bei den gewöhnlichen Galvanometern die Kraft, welche der Wirkung des Stromes entgegenwirkt, der irdische Magnetismus, während dagegen bei demjenigen des Professors Lo Cicero der Magnetismus und der Strom in gleicher Richtung wirken, indem sie dem Cylinder von weichem Eisen einen Anstoss gegen den magnetischen Meridian geben, und die entgegenwirkende Kraft ist die Torsion eines Messingdrahtes.

Dieses sind die besondern Eigenschaften dieses Instrumentes, welches indessen grösserer Vervollkommnung fähig scheint, die wir von demselben Autor erwarten.

Löthrohrversuche.

Von R. Bunsen.

Ann. Ch. Pharm. CXI. 257.

Der Verfasser zeigt zuerst, dass man mit den unter seinem Namen allgemein bekannten Gasbrennern bei Anwendung eines von ihm angegebenen, konischen Schornsteins von 30 mm. oberem und 55 mm. unterem Durchmesser, der so aufgesetzt wird, dass die Brennerröhre 45 mm. unter der oberen Mündung endigt, alle Versuche anstellen kann, die man sonst mit Hülfe des Löthrohrs ausführt. Man erhält eine ruhige, unbewegliche Flamme, in der die Temperatur in einem kleinen Theil der Flamme nach der Rechnung des Verf.'s für das Heidelberger Gas auf durchschnittlich 2300° C. steigt, welchen Theil der Verf. den *Schmelzraum* nennt. Er findet ihn, indem er mittelst des von ihm angegebenen Photometers das geringere oder stärkere Leuchten eines Platindrahtes bestimmt. Der äussere Rand dieses Schmelzraumes wirkt als *Oxydationsflamme*, der innere als *Reductionsflamme*.

Der Verfasser hat nun zuerst die Flüchtigkeit verschiedener Sub-

stanzen bestimmt, indem er eine Probe von 1 mm. Durchmesser der Hitze des Schmelzraums ausgesetzt hat, und mittelst eines Secundenpendels die Zeiten bestimmt, in welchen sich die Substanzen verflüchtigt haben. Da alle untersuchten Substanzen der Flamme eine sehr characteristische Färbung verleihen, so liess sich diese Zeit sehr scharf bestimmen. Bei der Annahme, dass sich die Flüchtigkeit zweier Körper umgekehrt verhält wie die Zeit, welche gleich grosse Mengen derselben zur Verflüchtigung brauchen, findet der Verf., die Flüchtigkeit des kohlensauren Natrons als Einheit gesetzt, folgende Werthe:

Schwefelsaures Natron	0,77
Schwefelsaures Lithion	0,89
Schwefelsaures Kali	1,21
Kohlensaures Natron	1,00
Kohlensaures Lithion	1,70
Kohlensaures Kali	2,30
Chlornatrium	6,57
Chlorlithium	8,36
Chlorkalium	15,33
Borsäure	0,84
Borsaures Natron	1,02
Phosphorsäure	23,00
Zweibasisch phosphorsaures Natron	0,12

Von andern Salzen, z. B. den schwefelsauren Salzen der Erden, den Chlormetallen der Erden und vieler Metalle fand der Verfasser, dass sie sich bei 2300° C. zersetzen, und in basische Verbindungen verwandeln, aus den alkalischen Silicaten verflüchtigen sich bei 2300° C. (also bei niedrerer Temperatur als die der ausströmenden Lava) bedeutende Mengen von Kali und Natron.

Aber ausser zu diesen Versuchen über die Flüchtigkeit der Körper hat der Verfasser diese Flamme besonders zur Erkennung der drei Alkalien nebeneinander und zur *quantitativen* Bestimmung des Natrons neben Kali und Lithion benutzt.

Den Gehalt an *Natron* weist der Verfasser nach, indem er das Licht der Flamme auf einem Krystall von doppelt chromsauren Kali oder besser auf Papier, welches mit Jodquecksilber roth gefärbt ist, fallen lässt. Solange die im Schmelzraume befindliche Perle noch Na-

tron enthält, erscheint das rothe Papier weiss mit einem schwachen Stich in's Gelbe; so wie alles Natron verflüchtigt ist, tritt die rothe Farbe wieder hervor. Die Reaction ist so empfindlich, dass ein Anfassen des Platindrahtes mit den Fingern genügt, um sie hervorzubringen. Hält man eine Glasperle in die Flamme, und hält einen Platindraht darüber, so schlägt sich an diesem genug Natron nieder, um die Farbenveränderung des Papiers hervorzubringen. Der Verf. hat ohne Schwierigkeit $^4/_{10000}$ Milligramm Kochsalz nachgewiesen.

Das *Kali* weist der Verfasser neben Natron nach der von Cartmell *) angegebenen Methode mittelst eines tiefblau gefärbten Kobaltglases oder mittelst eines mit Indigolösung gefüllten Prismas nach. Auch er hat, wie Cartmell, gefunden, dass alle Körper, die die Flamme leuchtend machen, besonders die mit Kohlenausscheidung brennenden organischen Substanzen, beim Betrachten durch das Kobaltglas dieselbe violette Färbung geben, wie Kali; auch der leuchtende Platindraht thut es, doch unterscheidet sich von diesem die Kalifärbung dadurch, dass sie sich von der Perle nach der Spitze der Flamme emporzieht.

Lithion weist der Verf. neben Kali und Natron ebenfalls mittelst des mit Indigolösung gefüllten Prismas nach und benutzt er dazu die Eigenschaft der Lithionflamme, durch eine Schicht einer Indigolösung, die eine bestimmte, durch Versuche leicht zu findende Dicke überschreitet, vollständig ausgelöscht zu werden.

Führt man das Prisma mit der Indigolösung horizontal an dem Auge vorbei, so dass die Strahlen der beobachteten Flammen immer dickere Schichten der Lösung durchlaufen müssen, so beobachtet man folgende Flammenveränderungen:

1) *Chemisch reines Chlorcalcium* giebt eine gelbe Flamme, die schon bei sehr dünnen Schichten der Lösung durch einen Anflug von Violett in das Blau der ursprünglichen Lampenflamme übergeht.

2) *Chemisch reines Chlornatrium* verhält sich ebenso.

3) *Chemisch reines kohlensaures Kali* oder *Chlorkalium* erscheint himmelblau, dann violett und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Kalk und Natrongehalt ändern die Reaction nicht.

---

*) Phil. Mag. Novb. 1858.

4) *Chemisch reines kohlensaures Lithion oder Chlorlithion* giebt eine carminrothe Flamme, die mit zunehmender Dicke der auslöschenden Schicht immer schwächer wird, und zuletzt ganz verschwindet. Auch diese Reaction wird durch Kalk und Natrongehalt nicht geändert. Den Punkt, an dem die Färbung der Lithionflamme vollständig verschwindet, markirt man sich am Prisma, und hat so eine Lösung, die nur rothe Kalistrahlen und niemals rothe Lithionstrahlen durchlassen kann.

5) *Lithion, welches einem Kalisalze beigemengt ist*, erkennt man dadurch, dass man eine Perle davon in den Schmelzraum bringt, und die Flamme mit einer, im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme vergleicht. Bei dünnen Schichten der auslöschenden Lösung erscheint dann die lithionhaltige Flamme röther, als die reine Kaliflamme; bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältniss des Lithions zum Kali sehr gering ist; herrscht Lithion in der Perle vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast gar nicht geschwächt wird. Auf diese Weise lassen sich in Kalisalzen noch einige Tausendtheile Lithion entdecken. Natron, wenn es nicht in allzugrosser Menge vorhanden ist, ändert diese Vorgänge nur sehr wenig.

Diese Reactionen gelingen jedoch nur, wenn die Verbindungen der Alkalien bei 2300° C. flüchtig sind, bei den kieselsauren Verbindungen gelingt es oft nicht, einen Gehalt an 3—4% Alkalien nachzuweisen. Um nun die Reactionen auch für diese Verbindungen, wo sie besonders in mineralogischer Beziehung Werth haben, anwendbar zu machen, mengt der Verfasser die Alkalien mit Kali- und natronfreiem Gyps, es bilden sich beim Erhitzen alsdann kieselsaurer Kalk und leicht flüchtige schwefelsaure Alkalien, wodurch man alsdann alle Reactionen leicht hervorbringen kann.

Um nun den relativen Gehalt der Mineralien an Alkalien annähernd nachzuweisen, bedient sich der Verf. einer Skala von Mineralien von bekannter Zusammensetzung, und vergleicht die durch die zu untersuchende Substanz im Schmelzraum hervorgebrachte Flammenfärbung mit den durch die einzelnen Mineralien von bekannter Zusammensetzung erzeugten.

Die angewandten Mineralien theilt er in lithionfreie und lithionhaltige, und zwar wendet er folgende Skala an.

I. Lithionfreie Silicate.

	1	2	3	4	5	6	7	8
	Lasurstein [1]	Nephelin [2]	Albit [3]	Orthoklas [4]	Sanidin [5]	Labradorit [6]	Anorthit [7]	Leucit [8]
	9,09	15,44	10,06	7,08	4,0	2,55	1,13	—
	—	4,94	—	7,03	8,0	1,06	0,62	22
	—	—	0,34	—	—	0,33	0,97	—
	3,53	1,77	—	0,48	1,0	12,02	17,22	—
	—	} 0,65	0,25	—	—	—	—	—
	FeO 0,86		0,95	0,63	0,6	FeO 0,66	1,50	—
	31,76	33,28	18,65	19,99	18,5	34,66	30,50	23
	45,50	44,03	67,75	65,19	66,6	48,62	48,75	54
	5,89	—	—	—	—	—	—	—
	0,42	—	—	—	—	—	—	—
	0,95	—	—	—	—	—	—	—
	0,12	0,21	—	0,38	—	0,49	—	—

II. Lithionhaltige Silicate.

	1 a.	2 a.	3 a.
	Lepidolith [9]	Petalit [10]	Triphan [11]
LiO	2,41	3,30	5,47
NaO	0,71	1,19	0,46
KO	8,60	—	0,14
MgO	0,53	—	0,15
CaO	—	—	0,50
MnO	1,24	—	—
FeO	14,57	—	Spur
Al_2O_3	17,62	18,58	29,14
SiO_3	48,65	77,79	65,02
Fl	6,16	—	—

Um mit Hülfe dieser Mineralien leicht und sicher den relativen

---

1) Nach Varrentrapp. 2) Vom *Monte Somma*, nach Scheerer. 3) Von *Chesterfield*, nach Stromeyer. 4) Von *Friedrichswärn*, nach C. Gmelin. 5) Vom *Drachenfels*, nach Berthier. 6) Aus dem Kugeldiorit von *Corsika*, nach Delesse. 7) Aus *Thjorsálara*, nach Genth. 8) Von *Albano*.

9) Von *Zinnewald*, nach Stein. 10) Von *Utö*, nach Rammelsberg. 11) Von *Utö*, nach Rammelsberg.

Gehalt an Alkalien in den zu untersuchenden Mineralien zu bestimmen, ist es nothwendig, von den zu untersuchenden Silicaten und von den als Reagentien dienenden möglichst gleiche Quantitäten zu nehmen, und besonders die verschiedenen Farbennüancen sowohl bei Anwendung des Indigprismas als auch bei Anwendung des Jodquecksilberpapiers leicht und sicher zu unterscheiden. Letzteres ist besonders bei Bestimmung des Natrongehaltes sehr wichtig, welche auf die Weise geschieht, dass man gleichzeitig eine Probe von dem zu untersuchenden Mineral und von dem Probesilicat in den Schmelzraum bringt, und durch abwechselndes Entfernen der einen oder der andern Perle bestimmt, ob das Jodquecksilberpapier durch die eine oder die andere mehr gebleicht wird.

Die specifischen Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden. Dr. G. Th. Gerlach. Chemiker der Struve'schen Mineralwasseranstalt zu Cöln. Freiberg bei Engelhardt. 1859. 8. 124 Seiten und 5 Tafeln.

Der Verfasser hat mit rühmenswerthem Fleiss diese Arbeit ausgeführt, bei der es auf die grösste Genauigkeit ankommt, wenn sie überhaupt Werth haben soll. Die Beschreibung des Verfahrens giebt dem Leser die volle Sicherheit, dass der Verf. alle Hülfsmittel der Wissenschaft herangezogen hat, um seiner Arbeit Werth und Brauchbarkeit zu verschaffen. Bestimmungen specifischer Gewichte von Salzlösungen giebt es allerdings schon viele, allein da sie von verschiedenen Beobachtern, nach ungleichen Methoden und auch mit ungleicher Beobachtungsgabe und Eifer ausgeführt sind, so sind sie nicht vergleichbar und haben ungleichen Werth. Es ist erfreulich, dass in der vorliegenden Schrift eine grosse Anzahl Salze von demselben Beobachter und nach ganz gleichen Methoden behandelt worden sind. Das spec. Gewicht der Salzlösungen hat vorzugsweise einen praktischen Werth. Je weiter die Genauigkeit in der Feststellung desselben getrieben ist, desto mehr nähert sich der dadurch erhaltene Zahlenwerth einer Analyse, die z. B. beim Weingeist ja immer auf das spec. Gewicht gegründet ist.

Der Verfasser hat sich zur Bestimmung des spec. Gewichts der hydrostatischen Wage mit Senkkörper bedient, und dieser Wahl unter den vielen Mitteln, dasselbe Ziel zu erreichen, können wir nur voll-

kommen beipflichten. Man geniesst die Schärfe einer guten Wage und richtiger Gewichte und hat nicht nachher, wie bei den 10 Gramm oder 1000 Grangläschen eine Handhabung zum Abtrocknen nöthig. Der Senkkörper verdrängte nahezu 12 Gramm Wasser, und die angewendete Wage zeigte bei 70 Gramm Belastung noch $^1/_2$ Milligramm an. Dagegen wird in dicklichen Flüssigkeiten, wie concentrirten Lösungen der Wärme und Weinsäure, die Empfindlichkeit durch Adhäsion an den Platindraht so alterirt, dass das zuletzt aufgelegte Milligramm kaum von Wirkung war.

Die spec. Gew. können selbstverständlich nur so viele genaue Decimalstellen liefern, als die Gewichtsverhältnisse genaue Decimalstellen besitzen, aus denen die spec. Gewichte hervorgegangen sind. Die fünfte Decimalstelle kann schon aus diesem Grunde nur eine annähernde Grösse sein, wenn die spec. Gewichte nicht mit einer viel empfindlicheren Wage und mit einem bedeutend grössern Senkkörper bestimmt werden, zwei Bedingungen die gleichzeitig schwer zu erfüllen sind.

Der Verf. hat gleichwohl die spec. Gew. mit 5 Decimalstellen gegeben, und betrachtet die letzte Stelle als blos annähernd.

Alle Angaben beziehen sich auf wasserfreie Salze. Die Lösungen wurden auf einer Wage hergestellt, die bei 2 Pfund Belastung noch $^1/_2$ Gran Uebergewicht angab, und betrugen gewöhnlich 20 Unzen. Die letzte Ausgleichung des Gewichtes geschah mit sehr dünnen Pipetten, aus denen das dest. Wasser tropfenweise zugefügt wurde. Sämmtliche Resultate wurden mit einer wirklich anerkennenswerthen Aufopferung auf den luftleeren Raum bezogen.

Der Senkkörper, dessen sich der Verf. bediente, wog bei 28'' Bar. und 17° C.

35,3555 Grm.

und wog in dest. Wasser von 15° C.

nur mehr 23,3695 Grm.

Das verdrängte Wasser wog also 11,9860 Grm. Da das Gewicht des Wassers bei seiner grössten Dichtigkeit in Grammen ausgedrückt auch zugleich das Volum in Cubikcentimetern angiebt, so war das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser von 4° C. zu berechnen. Dies geschah nach den *Hallström*'schen Angaben, wonach das Wasser bei 4° C. das Volum 0,999888 und bei 15° C. das Volum 1,00072 hat.

Danach nehmen obige 11,986 Grm. Wasser von 15° C. das Volum von 11,996 Grm. bei 4° C. ein, und der Glaskörper verdrängte in der Luft 11,996 C. Luft. Dies Volum wurde nach den Regnault'schen Resultaten auf Gewicht berechnet. Wenn 100 Ccm. Luft von 28'' Bar und 17° C. Temperatur 0,119087 Grm. wiegen, so wiegen 11,996 CC 0,014286 Grm. Hätte die Correction auf Wasser bei seiner grössten Dichtigkeit nicht statt gefunden, so würde man 0,014274 Grm. gefunden haben. Das Gewicht des Glaskörpers war also in Rechnung zu bringen

zu 35,3555
+ 0,014286
35,369786 Grm.

Andererseits erforderten auch die Gewichte eine Reduction auf den luftleeren Raum. Nimmt man das spec. Gew. des Messings, woraus die Gewichte bestanden, zu 8 an, so entsprechen jene 11,986 Grm. Messinggewichte 1,49825 Grm. Wasser von der grössten Dichtigkeit.

Ein solches Volum Luft bei 28'' Bar. und 17° C. wiegt

0,001784 Grm.

Dieses durch die Messinggewichte verdrängte Volum Luft war nicht in Addition, sondern in Subtraction zu bringen, weil die Wägung in der Luft geschah und jene um 0,001784 Grm. zu leicht wiegenden 11,986 Grm. das Gleichgewicht in der Luft herzustellen hinreichten.

Die Rechnung würde somit lauten:

35,3555 Grm. gefundene Tara des Glaskörpers
+ 0,014286 durch den Glaskörper verdrängte Luft
35,369786
— 23,3695 noch aufliegende Gewichte nach dem Einsenken des Glaskörpers in Wasser
12,000286
— 0,001784 durch 11,986 Grm. Messinggewichte verdrängte Luft
11,998502

Demnach ist 11,998502 Grm. das wahre Gewicht des durch den Glaskörper verdrängten Wassers von 15° C. Wir haben diese grosse Sorgfalt, womit der Verf. alle Umstände in Rechnung gezogen hat, deswegen so ausführlich mitgetheilt, weil der Werth aller nachher gewonnenen Zahlenresultate einzig danach bemessen werden kann. Es liegt uns also hier nicht eine Masse von solchen Gewichtsbestimmungen vor,

wie sie häufig in Lehrbüchern und Journalen mitgetheilt werden, sondern die Untersuchung steht auf der ganzen Höhe der heutigen Wissenschaft.

Bei allen durch den Versuch ermittelten Gewichtswerthen sind diese Correctionen angebracht, und nur die so corrigirten Zahlen wurden der Berechnung der spec. Gewichte zu Grunde gelegt. Nur den so gewonnenen spec. Gew. liegt ein richtiges Verhältniss zu Grunde und nur sie können als vergleichbare Grössen betrachtet werden. Auf der andern Seite ist nicht zu läugnen, dass diese Zahlen etwas von ihrer praktischen Brauchbarkeit verloren haben, indem sie jeden, der sie gebrauchen will, nöthigen, auch bei seinen Bestimmungen dieselbe Methode anzuwenden, was wohl in praktischen Dingen niemals geschehen dürfte. Allein die Correction ist im Ganzen so klein, dass sie in chemischen Werkstätten dem Gebrauche der Tafeln kein Hinderniss machen, selbst wenn der Arbeitende die Reduction auf den leeren Raum nicht ausführt. Bei der Bestimmung der spec. Gewichte fand nun noch folgende Operation statt, wie wir an einem concreten Falle, bei der gesättigten Kochsalzlösung ausführen wollen.

35,3555 Grm. Gewicht des Glaskörpers
+ 0,014286 durch den Glaskörper verdrängte Luft
35,369786
— 20,9175 noch aufliegende Gewichte nach Einsenken des Glaskörpers in die gesättigte Kochsalzlösung
14,452286
— 0,002149 durch 14,438 Grm. Messinggewichte verdrängte Luft, welche man erhält, wenn man 20,9175 Grm. von den nicht corrigirten 35,3555 Grm. abzieht.
14,450137

14,450137 Grm. ist mithin das wahre Gewicht der durch den Glaskörper verdrängten Kochsalzlösung von 15° C.; das spec. Gewicht ist mithin $\frac{14,450137}{11,998502} = 1,20433$.

Hätte gar keine Correction stattgefunden, so wäre das specifische Gewicht

$\frac{14,438}{11,986} = 1,20457$ gefunden worden.

Die Differenz beider Zahlen ist 0,00044, also erst nach der 5. Stelle, die bekanntlich schon zu den unsicheren gehört, so dass unsere obige Behauptung über Vernachlässigung der Correction bei praktischer Anwendung vollkommen gerechtfertigt erscheint.

Die Salzlösungen wurden von 5 zu 5 Procent Gehalt dargestellt und gewogen und durch Interpolation eine Tafel für die einzelnen Procente aufgestellt. In dieser Art finden sich von S. 8 an die specifischen Gewichte der Lösungen für jedes ganze Procent bis zur Sättigung für folgende Salze:

Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorammonium, Chlormagnium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chloraluminium, kohlensaures Natron, kohlensaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Bittererde, salpetersaures Kali, krystallisirte Weinsäure und Citronensäure. Obschon wir viele und zum Theil recht gute Tafeln über die specifischen Gewichte der Mineralsäuren und der ätzenden Alkalien haben, so scheinen doch keine mit so grosser Sorgfalt und Garantie wie die vorliegenden ausgearbeitet zu sein, und man kann sich den Wunsch nicht versagen, auch die 3 grossen Mineralsäuren, das ätzende Ammoniak, Kali und Natron in gleicher Weise von der Hand desselben Verfassers bearbeitet zu sehen. Zur Vermehrung der praktischen Brauchbarkeit dürfte es sogar gut sein, die nicht auf den leeren Raum reducirten Grössen, also vergleichbar mit den unter gleichen Verhältnissen erzielten Zahlen, in einer besondern Columne aufzuführen.

Von S. 28 ab beschäftigt sich der Verf. mit theoretischen Gegenständen und zunächst mit der Ermittlung der Gesetzmässigkeiten, welche der Aenderung des Volums beim Verdünnen von Lösungen und beim Lösen von Salzen zu Grunde liegen. Es ist eine eigenthümliche Erscheinung, die man beim Vermischen von Flüssigkeiten wahrnimmt, dass jederzeit beim Acte der Lösung eine Modification des Volums statt findet. Bei Weitem in den meisten Fällen findet eine Verdichtung (Contraction) statt, nur bei wenigen ist Ausdehnung wahrnehmbar.

Hierin liegt der Grund, weshalb fast nie das spec. Gewicht einer gemischten Flüssigkeit dem Mittel der spec. Gewichte ihrer Bestandtheile entspricht. Der einzige Fall, wo man bis jetzt eine Volumveränderung läugnete, bezieht sich auf die Mischungen von Ammoniakflüssig-

keit mit Wasser. Nach den arithmetischen Regeln müsste sich das spec. Gewicht einer gemischten Flüssigkeit nach der Formel

$$\frac{a + b}{\frac{a}{s} + \frac{b}{s^1}}$$

berechnen lassen, worin a und b die Gewichtstheile der beiden Flüssigkeiten und s und s^1 ihre spec. Gewichte sind. Die so berechneten specifischen Gewichte sind in den nun folgenden Tafeln neben den wirklich gefundenen eingetragen, und dividirt man das berechnete hypothetische mittlere spec. Gewicht durch das wirklich gefundene, so erhält man das Volum. Im Falle dies ein ächter Bruch ist, hat Contraction stattgefunden, wenn es eins ist, so hat weder Verdichtung noch Ausdehnung statt gefunden, und wenn es ein unächter Bruch ist, so hat Ausdehnung statt gefunden. Die Versuche sind angestellt von 5 zu 5 Procent Gehalt an wasserleerem Salze mit den Chlorüren von Natrium, Kalium, Ammonium, Magnium, Calcium, Baryum, Strontium, Aluminium, mit kohlensaurem Natron und Kali, schwefelsaurem Natron, Kali und Bittererde, Kalisalpeter und aus Kremer's sehr genauen Arbeiten sind herangezogen Bromkalium, Jodkalium, Kochsalz, Bromnatrium, schwefelsaures Kali und Natron, chromsaures Kali, Kali- und Natronsalpeter, chlorsaures Kali, salpetersaurer Strontian, salpetersaurer Baryt und phosphorsaures Natron.

Bei allen diesen Salzen und in allen Verdünnungen hat nur Contraction statt gefunden. Ein gleiches Bewandtniss hat es mit der Schwefelsäure nach Meissner's Tabellen; nur zeigte sich ein bis jetzt noch nicht erklärter Unterschied zwischen der englischen, aus Schwefel bereiteten Schwefelsäure, und einer bis zu demselben spez. Gew. verdünnten Nordhäuser Schwefelsäure. Bei ganz gleichem spec. Gewichte zeigten beide Säuren eine ganz verschiedene Ausdehnung durch die Wärme und ungleiche Contraction bei Verdünnung. Die Säure von 1,842 spec. Gewicht zeigte durch Titriren einen Gehalt von 97,22% einfachem Schwefelsäurehydrat, während jene aus Nordhäuser Vitriolöl bereitete 100,45% zeigte. Auch Salpetersäure und Salzsäure ziehen sich zusammen.

Dagegen zeigte Ammoniakflüssigkeit eine schwache Ausdehnung, sowohl nach den Tafeln von Meissner, Ure, als den eignen Untersuchungen des Verfassers: 1 Gewichtstheil Ammoniak von 0,970123 und 1 Ge-

wichtstheil Wasser zeigten ein spec. Gewicht von 0,984836, während es nach der arithmetischen Regel nur 0,984629 hätte sein sollen. Das Volum ist also nach dem Mischen 1,00021, folglich gewachsen. Citronensäure, Weinsäure, Zuckerlösungen und Alkohol contrahiren sich.

Die Eigenthümlichkeit des Ammoniakliquors steht übrigens keineswegs vereinzelt da, sondern schon Rudberg hat ein ähnliches Verhalten beim Vermischen von Spiritus und Wasser nachgewiesen. Während Alkohol von 0,793 sich unter allen Umständen beim Verdünnen zusammen zieht, zeigt Weingeist von 0,9666 spec. Gewicht mit Wasser in jedem Verhältniss eine Dilatation.

Die grösste Verdichtung tritt beim Vermischen der Salzlösungen mit Wasser in der Regel ein, wenn nahezu gleiche Gewichtstheile beider Mischungsbestandtheile zusammengebracht werden, doch fällt das Maximum der Modification bald nach der einen bald nach der andern Seite.

Die grossen Verdichtungen, welche wahrgenommen werden, wenn Schwefelsäure oder Salpetersäure mit Wasser vermischt werden, ebenso die Verdichtungen beim Verdünnen von Lösungen von kohlensaurem Kali, Chlorcalcium, Chlormagnium sind immer mit Wärmeentwicklung verbunden, so dass man in der Verdichtung die Ursache der Wärme zu finden glaubte. Gleichwohl fanden sich auch hier Unregelmässigkeiten. Salpetersäure contrahirt sich stärker als Schwefelsäure, letztere entwickelt aber mehr Wärme.

Bei vielen Salzlösungen, wobei Contraction statt findet, zeigt sich sogar eine Wärmeabsorption, wie namentlich bei Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Natron, salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron. Es kann daher die Erwärmung aus der Verdichtung allein nicht erklärt werden.

Auf Seite 47 ist die Contraction für eine grosse Anzahl Salzlösungen, wenn gleiche Gewichtstheile ihrer concentrirten Lösung und Wasser vermischt werden, angegeben. Man kann aus dieser Tabelle ersehen, dass die wirklich grössere Verdichtung eintritt, wo die zu mischende Flüssigkeit ein grösseres spec. Gewicht zeigt. Aus einer andern Tabelle auf S. 49 ergiebt sich die merkwürdige Thatsache, dass unter ähnlichen Verhältnissen die Verdichtung am grössten ist, wo der gelöste Bestandtheil das kleinere Atomgewicht hat. Endlich hat der Verf. noch nachgewiesen, dass bei Verdünnungen derselben Lösungen bei einer andern

Temperatur sich nicht allein die Modification des Volums, sondern auch die Lage des Maximums ändert.

Beim Aetznatron fand der Verf. eine so bedeutende Contraction, dass die Flüssigkeit nachher weniger Raum einnimmt, als das darin enthaltene Wasser. Eine Natronlösung von 3,06% Natriumoxydgehalt, welche das spec. Gewicht 1,04342 hatte, gab ihr Volumen durch Division des spec. Gewichtes in das absolute Gewicht.

$$\frac{100 + 3,062}{1,04342} = 98,743$$

100 C. C. Wasser und 3,06 Grm. Natron nehmen also wirklich nur das Volum von 98,743 C. C. ein. Die Contraction ist für diesen Concentrationsgrad noch stärker, als sie sich aus Tännermann's Angaben ergiebt.

Der Verf. hat ferner die Frage in Erörterung gezogen, welches Volum gelöste wasserfreie und wasserhaltige Salze in Lösung einnehmen. Nennt man a das absolute und s das spec. Gewicht des gelösten Salzes, V das Volum des Wassers und S die Summe des absoluten Gewichtes des Salzes und Wassers, so ergiebt sich das hypothetische Volum der Lösung nach der Formel

$$\frac{a}{s} + V,$$

und das hypothetische spec. Gewicht nach der Formel

$$\frac{S}{\frac{a}{s} + V}$$

Das so berechnete spec. Gewicht verglich er mit dem durch den Versuch gefundenen (S. 67) und fand, dass in allen Fällen, mit Ausnahme des Salmiaks, Contraction statt findet.

Ganz dasselbe Verfahren wendete er (S. 70) auf die mit Krystallwasser versehenen Salze an, und fand, dass auch hier in der Regel eine Contraction des Volums statt findet, wenn man das Krystallwasser mit seinem Gewicht in die obige Formel setzt. Aus allen diesen Thatsachen ziehen sich die merkwürdigen Resultate:

1) dass die Atome der Salze das grösste Volum im wasserfreien Zustande haben,

2) dass die Atome der Salze ihr Volum vermindern, sobald sie Krystallwasser aufnehmen,
3) dass die Atome der Salze das kleinste Volum haben, sobald sie sich in Lösung befinden.

Von S. 75 an enthält das Werkchen neue Untersuchungen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme. Eine umfassende Beurtheilung des bis dahin in diesem Felde Geleisteten beginnt dieses Capitel. Von S. 80 an beschreibt der Verfasser seine eigene, mit einem sinnreichen von Geisler in Bonn angefertigten Apparate ausgeführten Versuche über deren Details wir nur auf das Werk selbst verweisen können. Auf S. 90 stellt er seine Resultate über die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 100° in einer Tabelle neben jenen von Despretz, Plücker und Geisler, Hallström, Pierre, Kopp und Munke zusammen. Die Uebereinstimmung unter diesen Tafeln, von denen die 6 letzten ohne Weiteres vergleichbar sind, weil sie sich sämmtlich auf das Volum bei 0° C. (Despretz bei 4° C.) beziehen, ist so befriedigend, dass wir mit grosser Sicherheit hierin das Aeusserste erreicht zu haben glauben können. Ein Urtheil, welche unter diesen 6 Columnen den Vorzug verdiene, ist geradezu unmöglich, aber auch unerheblich, da sie bis in die 4., meistens sogar bis in die 5. Decimalstelle ganz übereinstimmen. Es folgen nun noch Untersuchungen über die Ausdehnung durch Wärme bei verschiedenen Salzlösungen.

So finden wir mit Vergnügen in dem Werk einen Schatz neuer Thatsachen und eigner Ermittelungen, für welche die Wissenschaft dem Verfasser im hohen Grade verpflichtet ist. Der Umfang des Werkes giebt nur dann einen Begriff von der Masse des darin niedergelegten Materials, wenn man bedenkt, einen wie kleinen Raum eine Zahl einnimmt, die erst durch einen Versuch und dann durch eine mühsame Correction, wie sie oben beschrieben, erlangt wurde. Wirklich selbstständige Arbeiten machen einen so kleinen Bruchtheil unserer heutigen breitspurigen chemischen Litteratur aus, dass man sie mit Freuden begrüssen muss.

Dr. Mohr.

Ueber die Molecularcohäsion einiger organischen Flüssigkeiten.

Von D. Mendéléeff.

Die Cohäsion (spec. Sinaphie nach *Frankenheim*) benetzender Flüssigkeiten kann durch die Formel:

$$2F = a^2 dg\ ^{1)}.$$

ausgedrückt werden, in welcher dg das specifische Gewicht der Flüssigkeit und a^2 den Capillaritäts-Coëfficienten bezeichnet, d. h. die Constante, welche in jede Capillaritätsgleichung einzuführen und nur von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängig ist. Diese Constante kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. Wenn man das Gewicht ($p^{grm.}$) kennt, welches erforderlich ist, um die Cohäsion der Flüssigkeit, welche an der grossen horizontalen Adhäsionsplatte von dem Radius $l^{cent.\ met.}$ haftet, zu überwinden, so kann man aus der Laplace'schen Formel:

$$p = \pi dg \left(l^2 \sqrt{2 \frac{a^2}{100}} - \frac{a^2}{100} \frac{l}{3} \right)$$

den Werth für $a^2 = 50 \left(\frac{p}{\pi l^2 dg} \right)^2 \times$

$$\left[1 + \frac{1}{3\,l} \left(\frac{p}{\pi l^2 dg} \right) + \frac{5}{36 l^2} \left(\frac{p}{\pi l^2 dg} \right)^2 + \frac{7}{108\, l^3} \left(\frac{p}{\pi l^2 dg} \right)^3 + \cdots \right]$$

ableiten.

---

1) Ed. Dessaignes, Ann. ch. phys. [3] LI. 396.

Der Werth von a^2 lässt sich aber noch einfacher bestimmen, wenn man die Höhe (h m. m.) des unteren Punktes des Meniscus in einer Capillarröhre vom Radius r m. m. beobachtet:

$$h = \frac{3 a^4}{3 a^2 r + r^2}$$ [2])

worin

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} - \frac{r^2}{9 h} + \frac{2 r^3}{27 h^2} - \frac{5 r^4}{81 h^3} \pm \dots \right)$$

Wenn man die Cohäsion der Flüssigkeit durch 2 F[1] bezeichnet, so kann man die Cohäsion der Molecüle (C) durch die Formel:

$$C = 2 FP = Pa^2 dg$$

ausdrücken, worin P das chemische Moleculargewicht bezeichnet.

Ich habe eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Werthe von C begonnen, und meine ersten Untersuchungen erstreckten sich auf einige flüssige organische Körper von bekannter Zusammensetzung. Zur Bestimmung der Capillarität dieser Flüssigkeiten habe ich die Methode von Gay-Lussac angewandt. Gleichzeitig habe ich das specifische Gewicht jeder Flüssigkeit bestimmt, indem ich das specifische Gewicht des Wassers bei 4° C. = 1 oder bei 0° = 0,99988 annahm [2]).

In der folgenden Tabelle, welche die Werthe für die Molekular-Cohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten enthält, ist das spec. Gewicht auf 15° C. reducirt, wobei theils die von Kopp gegebenen Resultate, theils die bei meinen eigenen Untersuchungen erhaltenen zu Grund gelegt wurden.

---

1) Ann. ch. phys. LL 401.

2) Das Calibriren der Capillarröhren wurde mit Hülfe des von Salleron construirten Mikroskops mit langer Mikrometerschraube ausgeführt, zur Höhenmessung (h) bediente ich mich des Kathetometers von Perrot, das spec. Gewicht endlich wurde mit Hülfe des neuen von Geissler in Bonn construirten Apparats bestimmt.

		Molecular-gewicht.	spec. Gewicht bei 15° C.	Capillaritäts-Coëfficient.	Molecular-cohäsion.
Methylalkohol . . .	$C\ H_4O$[1])	32	0,80652	6,016 (à 15°)	155,3
Aethylalkohol . . .	$C_2\ H_6\ O$	46	0,79580	5,944 (15°)	217,6
Amylalkohol . . .	$C_5\ H_{12}O$	88	0,81417	6,006 (15°)	430,3
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$	60	1,06069	5,576 (15°6)	354,9
Buttersäure . . .	$C_4\ H_8\ O_2$	88	0,96726	5,746 (16°)	489,1
Baldriansäure . . .	$C_5\ H_{10}O_2$	102	0,95581	5,655 (15°5)	551,3
Essigs. Aethyläther .	$C_4\ H_8\ O_2$	88	0,89813	5,684 (10°4)	449,2
Butters. Aethyläther .	$C_6\ H_{12}O_2$	116	0,88938	5,727 (14°5)	590,9
Ameisens. Amyläther	$C_6\ H_{12}O_2$	116	0,88090	5,929 (12°1)	605,8
Essigs. Amyläther .	$C_7\ H_{14}O_2$	130	0,87623	5,959 (10°8)	678,8
Butters. Amyläther .	$C_9\ H_{18}O_2$	158	0,86825	6,037 (11°4)	828,2
Baldrians. Amyläther .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,85957	6,050 (12°1)	894,5
Benzoealdehyd . . .	$C_7\ H_6\ O$	106	1,05043	7,929 (12°3)	882,9
Cumenaldehyd . . .	$C_{10}H_{12}O$	148	0,97507	7,526 (12°7)	1086,1
Glycerin	$C_3\ H_8\ O_3$	92	1,26355	10,765 (13°0)	1251,4
Oxals. Aethyläther .	$C_6\ H_{10}O_4$	146	1,08239	6,147 (10°9)	971,2
Wasserfreie Essigsäure	$C_4\ H_6\ O_3$	102	1,07925	6,121 (12°7)	673,8
Milchsäure	$C_3\ H_6\ O_3$	90	1,24851	6,713 (12°8)	754,3
Salicylige-Säure . . .	$C_7\ H_6\ O_2$	122	1,17251	7,640 (10°1)	1092,9
Salicylsäure	$C_8\ H_8\ O_3$	152	1,18453	6,945 (11°4)	1250,1
Aethyl-Aether[2]) . .	$C_4\ H_{10}O$	74	0,71987	4,991 (15°)	265,9
Wasser	$H_2\ O$	18	0,99922	14,910 (15°)	268,2
Cumen	$C_{10}H_{14}$	134	0,86602	6,586 (15°7)	764,3

Aus den vorstehenden Zahlen erhält man folgende Resultate:

a) **Die Molecularcohäsion der homologen Körper vermehrt sich proportional dem chemischen Moleculargewicht**, so dass n69 ungefähr nCH_2 entspricht.

b) Die metameren Körper zeigen nahezu denselben Werth für die Cohäsion ihrer Molecüle.

---

1) H = 1, O = 16, C = 12.

2) Die Zahlen für den Aether und das Wasser wurden für a^2 der Beobachtungen von Brunner, und für das spec. Gewicht denen von Kopp entnommen.

c) Die Zahl, welche die Molecularcohäsion ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molecularcohäsionen der Elemente, weil z. B. die Zunahme des Kohlenstoffs bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der fraglichen Zahl herbeiführt.

d) Der Capillaritäts-Coëfficient kann nicht durch die Formel:

$$a^2 = \text{const. } p^{\pm m} \, dg^{\pm n}$$

ausgedrückt werden.

Anmerkung. Um aus dem beobachteten Gewicht (Q) irgend eines Körpers sein Gewicht im leeren Raume zu finden, muss man das Gewicht (e) eines Cubikcentimeters Luft kennen. Zu diesem Zweck bediente ich mich jedesmal eines grossen Ballons, dessen Volumen V und dessen absolutes Gewicht S bekannt waren. Bezeichnet man mit S^1 das Gewicht des Ballons in der Luft und mit $\triangle$ das spec. Gew. der Gewichtsstücke, so findet man:

$$e_1 = \frac{S - S^1}{V - \frac{S^1}{\triangle}}$$

und das reducirte Gewicht des Körpers $= Q + \left(W - \frac{Q}{\triangle}\right) e^1$ in welcher Formel W das Volumen des Körpers ist. Bei der Bestimmung der spec. Gewichte der meisten in der Tabelle aufgeführten Körper habe ich diese Correctionsmethode befolgt, und der Fehler beträgt kaum $^1/_{20000}$ der gegebenen Zahl.

Ueber den Ammoniakgehalt der Luft in Pferdeställen.

Von C. Clemm und Em. Erlenmeyer.

Bekanntlich sind die Chemiker und Landwirthe noch immer im Streit über die Wirkungsweise der Ammoniaksalze im Dünger. Während die einen behaupten, die Wirksamkeit der Ammoniaksalze sei ebenso, wie die der salpetersauren Salze, durch den darin enthaltenen Stickstoff bedingt, vertritt auf der anderen Seite hauptsächlich Liebig die Ansicht, und ein grosser Theil seiner Schüler theilt dieselbe, dass die Wirkung der Ammoniaksalze in ihrer Zersetzbarkeit beim Zusammentreffen mit Erdsalzen beruhe. Für die erste Ansicht könnte höchstens die Annahme einer Massenwirkung aufgebracht werden, wenn man nicht wüsste, dass der Boden schon solche Massen von Ammoniak enthält, dass die Zufuhr so geringer

Mengen, wie beim Düngen mit Ammoniaksalzen nur eine sehr niedrig-procentige Vermehrung der Masse zu bewirken im Stande ist. Für die Liebig'sche Ansicht spricht dagegen eine grosse Anzahl von Thatsachen. Dies nur als vorläufige Bemerkung. Unzweifelhaft ist es jedenfalls, dass die Ammoniaksalze eine grosse Wirkung auf das Wachsthum und Gedeihen der Pflanzen ausüben. Aus diesen und noch aus verschiedenen andern Gründen — wir erwähnen nur die Schädlichkeit des Ammoniaks für die Augen der Hausthiere besonders der Pferde — haben wir eine Reihe von Versuchen unternommen, von denen wir die allerersten vorläufig hier mittheilen wollen.

Es kennt Jedermann den ammoniakalischen Geruch der Viehställe. Die nächste Frage für uns war: Rührt dieser Geruch nur von kohlensaurem oder auch von freiem Ammoniak her und welche Mengen von Ammoniak sind in der Stallluft enthalten[1]). Es wurde zur Beantwortung dieser Fragen Luft aus einem Pferdestall von circa 100 Cub. Meter durch einen geeigneten Apparat geleitet.

1. Versuch. In der Nähe des Stallbodens wurde das eine Ende eines Kautschukschlauchs befestigt, dessen anderes Ende durch eine Oeffnung in der Wand geführt und dann mit einem Knierohr verbunden wurde, welches durch einen doppelten durchbohrten Kork in ein Kölbchen mit Chlorbariumlösung eintauchte, durch die andere Korköffnung wurde ein doppeltwinkeliges Rohr zur Weiterführung der Gase eingesteckt und mit seinem andern Ende in 10 C. C. Normalschwefelsäure eingetaucht. Das Kölbchen, in welchem sich diese befand, stand in luftdichter Verbindung mit einem mit Wasser gefüllten Fass von 20 Litres Inhalt. Dieses war mit einem Krahnen versehen und diente als Aspirator. Es wurden so an 18 Tagen Morgens um 4 Uhr, bevor der Stall geöffnet worden war, jedesmal 20 Liter Luft durch den Apparat geleitet. Die Verbindung der Kölbchen war so eingerichtet, dass sie, während der Apparat unthätig war, mittelst Quetschhähnen verschlossen werden konnten.

Es zeigte sich, dass die 360 Liter Stallluft an den Wänden des

1) Gewöhnlich wird in den Schriften, welche diese Frage behandeln, nur von Ammoniak schlechthin gesprochen.

Chlorbariumkölbchens einen Absatz von kohlensaurem Baryt gebildet hatten, der nicht ohne Verlust als solcher entfernt werden konnte. Er wurde deshalb durch Auswaschen von Chlorbarium gereinigt, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt.

Die Menge des SO_4Ba betrug 0,0697 grm. entsprechend 0,0287 grm. kohlensauren Ammoniaks. Die 10 C.C. Normalschwefelsäure fanden sich soweit gesättigt, dass noch 8,91 C.C. Normalnatronlösung zur Neutralisation nöthig waren. Hiernach wäre ausser dem kohlensauren Ammoniak noch freies Ammoniak in der Stallluft vorhanden gewesen.

2. Versuch. Durch denselben Apparat wurde wieder Luft aus demselben Pferdestall und unter sonst gleichen Verhältnissen, aber weit langsamer hindurchgeleitet. Als der Versuch bis zur Untersuchung des Inhalts der Kolben beendigt war, zerbrach das Chlorbariumkölbchen, die vorgelegte Schwefelsäure war unverändert, sie bedurfte 10 C.C. Normalnatron zu ihrer Neutralisation.

3. Versuch. In der Nähe der Decke des Stalles wurde ein Kautschukschlauch befestigt, und mit 2 Chlorbariumlösungen enthaltenden Kölbchen verbunden, an welche sich ein 3. mit einem klaren Gemisch von Chlorbarium und Ammoniak halb gefülltes Kölbchen anreihte. Statt 360 wurden jetzt 1016 Litres Luft durchgeleitet.

In dem ersten Kölbchen hatte sich so viel kohlensaurer Baryt abgesetzt, dass daraus 0,0958 grm. SO_4Ba gewonnen wurden, entsprechend 0,0394 grm. kohlensauren Ammoniaks. Die Flüssigkeit im 2. Kölbchen war klar geblieben, im 3. Kölbchen befand sich eine Menge von kohlensaurem Baryt, die 3,6704 grm. SO_4Ba ergab, entsprechend 0,693 grm. wasserfreier Kohlensäure. Es war mithin nahezu die 4fache Menge von der zur Bildung von neutralem kohlensauren Ammoniak nöthigen Kohlensäure vorhanden. Es ist hiernach wohl kaum noch ein Zweifel, dass bei dem ersten Versuch das Durchleiten der Luft durch die Chlorbariumlösung zu rasch geschehen und in Folge dessen nicht alles kohlensaure Ammoniak mit dem Chlorbarium umgesetzt war. Es ist im Augenblick wieder ein grösserer Versuch im Gang, dessen Resultat demnächst mitgetheilt werden soll und damit zugleich die aufs ganze Jahr berechnete Menge von Ammoniak, welche in kleineren und grösseren Pferdeställen entweicht.

Um zu sehen, ob sich dieses Ammoniak nicht vollständig binden

lasse, wurde am Abend die Streu mit Superphosphat gemischt. Am andern Morgen brachte die Stallluft weder einen Niederschlag in der Chlorbariumlösung hervor, noch zeigte sie einen ammoniakalischen Geruch.

Ueber einen Fall von chronischer Arsenvergiftung durch grünen Zimmeranstrich.

Von Dr. Oppenheimer.

Verhandl. Naturh.-med. Ver. Heidelberg I. 220.

Der von dem Verfasser mitgetheilte Fall einer chronischen Arsenvergiftung ist besonders interessant für die Entscheidung der Frage, ob die arsenhaltigen Tapeten oder Anstriche der Zimmer für die Gesundheit nachtheilig sind oder nicht; wir entnehmen daher der Abhandlung nur das auf diese Frage Bezügliche.

Eine Frau von 44 Jahren consultirte im Sommer 1857 den Verf. wegen Augenentzündung und sonstiger Beschwerden, die verschiedene Ursachen haben konnten; die gewöhnlich in solchen Fällen angewendeten Mittel bewirkten keine Heilung. Als die Kranke beim Beginn des Winters das bisher bewohnte grün angestrichene Zimmer verliess, und ein blau angestrichenes bezog, verloren sich nach 5—6 Wochen, während welcher die Augen nur öfter mit kaltem Wasser gewaschen wurden alle Beschwerden, es trat Heilung ein.

Im Sommer 1858 vertauschte die Kranke das blaue Zimmer wieder mit dem grünen und es traten alsbald die früheren Erscheinungen, die noch durch neu hinzukommende complicirt wurden, wieder ein. Da die Genesung nicht zu Stande gebracht werden konnte, so kam der Verf. auf die Vermuthung, dass der grüne Zimmeranstrich die Ursache der Verzögerung sein könnte; er unternahm daher eine chemische Untersuchung der Farbe und fand sie arsenhaltig. Der Verf. hatte jedoch auf diesen Befund hin keine weitere Schritte gethan, weil ihm die Bildung von Arsendämpfen oder von Arsenwasserstoff unmöglich schien. Er meint, dass es hierzu einer sehr hohen Temperatur bedürfe und der Arsenwasserstoff würde sich auch durch

seinen Geruch deutlich zu erkennen gegeben haben. Er ist ferner der Ansicht, der bei grünen Zimmern beobachtete specifische Geruch sei gewiss mehr durch die Feuchtigkeit solcher Zimmer als durch die Bildung von Arsenwasserstoff bedingt. Der Verf. suchte daher nach einer andern Möglichkeit einer chronischen Arsenvergiftung, da die Krankheitserscheinungen dieselben waren, wie sie bei den Vergiftungen der Arsenarbeiter beobachtet werden und glaubte sie darin zu finden, dass der Luft Arsenpartikelchen als Staub beigemischt seien. Da die Luft selbst keiner Untersuchung unterworfen werden konnte, so benutzte der Verf. hierzu Staub, welcher sich an Orten des Zimmers abgesetzt hatte, die nicht in unmittelbarer Berührung mit der Wand standen und fand darin durch die Marsh'sche Probe wirklich Arsen. Leider war es dem Verf. nicht möglich zu constatiren, dass Arsen in den Körper der Kranken übergegangen war, da diese zum Behuf der Heilung rasch aus dem grünen Zimmer in ein anderes transferirt wurde. Aber nachdem dies geschehen, besserten sich die pathologischen Veränderungen ohne weitere Medication und nach 4—5 Wochen konnte die Kranke als gesund betrachtet werden.

Bekanntlich sind die Chemiker und Aerzte noch vielfach der Meinung, dass die Schädlichkeit grüner Tapeten oder Anstriche durch die Bildung von Arsenwasserstoff bedingt sei. Die arsenige Säure der grünen Farben soll unter Mitwirkung von Wasserstoff aus organischen Substanzen oder aus Wasser in Arsensäure und Arsenwasserstoff übergehen. Es soll sogar möglich sein, diesen letzteren in Luft, welche man über grüne Tapeten geleitet hat, nachzuweisen. Hiergegen spräche einigermassen die Behauptung, dass grüne Glanztapeten unschädlich seien, denn es ist kein Grund vorhanden, warum sich bei dieser nicht auch Arsenwasserstoff bilden sollte. Freilich wird auch von anderer Seite behauptet, dass selbst grüne Glanztapeten, auch wenn die Zimmer nicht feucht sind, die schädlichen Arsendünste entwickeln[1]. Ref. ist ein Fall bekannt, wo ein Mann von etwa 36 Jahren längere Zeit an Kopfschmerz und Augenentzündung litt, die sich durch kein Mittel entfernen liessen. Ref. bemerkte zufällig, dass das

1) Vgl. Jahrb. Pharm. XXV. 284.

lafzimmer dieses Mannes grün tapezirt war. Bei einer Untersuchung
l sich eine grosse Menge von Arsen in der grünen Farbe. Auf
Rath die Tapete zu entfernen wurde, weil das Zimmer nicht
behrlich war, über dieselbe eine neue mit unschädlicher Farbe ge-
bt. Trotzdem aber verloren sich sehr bald die Krankheitserschei-
gen, nach wenigen Wochen war der Mann gesund. Die Möglich-
t der Bildung von Arsenwasserstoff, wenn man sie überhaupt gel-
lassen will, war hier nicht beseitigt, sondern höchstens erschwert.

Der von dem Verf. beobachtete Fall giebt jedenfalls eine we-
er gezwungene Erklärung von der Ursache der Schädlichkeit grü-
· Zimmer. Der Verf. führt noch weiter für die Unwahrscheinlich-
t der Arsenwasserstoffbildung in dem vorliegenden Falle den Um-
nd an, dass der Mann und das 11jährige Kind, welche in demselben
mer wie die Frau geschlafen, aber den Tag über sich wenig da-
aufgehalten haben, von Vergiftungserscheinungen frei geblieben
n. Er erklärt sich dies so, dass er annimmt, während der Nacht
die Gelegenheit zur Bildung und Vertheilung des Staubes in der
ft weit geringer, wie am Tage.

Wenn man nun die Verhandlungen, welche bis jetzt über diesen
genstand gepflogen wurden, überblickt, so muss man gestehen, dass
Frage noch offen ist, ob Arsenwasserstoff unter den betreffenden
ständen entstehen kann und ob daher auch Glanztapeten schädlich
rden können. So viel scheint aber aus dem vom Verf. beobachte-
Fall als ganz sicher hervorzugehen, dass der Staub der Farbe
den Körper der Bewohner von grünen Zimmern gelangen und
ädlich werden kann, dass also jedenfalls Leimwasseranstrich und
geglättete Tapeten, welche Arsenikfarben enthalten, vollständig zu
werfen sind. E.

Ueber das Sonnenspectrum.

Von Prof. Kirchhoff.

Verhandl. Naturh. - med. Ver. Heidelberg. I. 251.

Nachdem der Verfasser die Entstehung und Beschaffenheit der
ectren und speciell des Sonnenspectrums auseinandergesetzt hat, er-

innert er an die Entdeckung des berühmten Münchener Optiker's Frauenhofer, dass in dem Sonnenspectrum dunkle Linien vorkommen, welche in unzählbarer Menge beobachtet werden, wenn man das Spectrum durch ein Fernrohr betrachtet. Sie treten mit derselben Regelmässigkeit, wie die Sterne an der Himmelskugel, theils einzeln, theils in Gruppen auf, und zeigen alle Grade der Feinheit. Man habe sie nach ihrem Entdecker die Frauenhofer'schen Linien genannt. In Betreff der Erklärung dieser Linien bemerkt der Verf., dass sie darin ihren Grund haben müssen, dass in dem Lichte, welches von der Sonne zu uns kommt, Bestandtheile von gewisser Brechbarkeit und Farbe fehlen oder dass diese wenigstens viel schwächer sind wie die benachbarten. Die diesen Bestandtheilen entsprechenden Stellen des Spectrums erscheinen dunkel.

Entweder sendet die Sonne verhältnissmässig wenig von diesen Bestandtheilen aus, oder sie sind in unserer Atmosphäre durch Absorption stärker als die übrigen geschwächt. Es lässt sich nachweisen, dass beide Fälle statthaben. Gewisse von den Frauenhofer'schen Linien treten nämlich um so deutlicher hervor, je näher die Sonne ihrem Aufgange oder ihrem Untergange ist, je weiter also der Weg ist, den die Sonnenstrahlen in unserer Atmosphäre zurückzulegen haben. Andere zeigen sich immer in gleicher Stärke, welches auch der Stand der Sonne am Himmel ist; an diesen kann unsere Atmosphäre keinen Antheil haben, sie haben ihren Grund in der Sonne und sind, wie der Verf. weiter auseinandersetzt, durch die stoffliche Beschaffenheit der Sonne bedingt. Sie bieten daher eine und aller Wahrscheinlichkeit nach die einzige Möglichkeit dar, Schlüsse zu ziehen über die stoffliche Beschaffenheit der Sonne. Auf solche Schlüsse bezüglich, theilt der Verf. eine von ihm gemachte Beobachtung mit, nachdem er noch folgendes über die Spectren von künstlichen Flammen vorausgeschickt hat: „das Spectrum einer Kerzenflamme zeigt keine Spur von dunklen Linien, in ihm ändert sich die Helligkeit nur ganz allmälich, nimmt vom rothen Ende bis zum Gelb zu und von hier bis zum violetten oder blauen ab, ohne dass Sprünge in der Helligkeit vorkommen. Gewisse Salze, die man in die Flamme bringt, namentlich Chlormetalle lassen hier oder dort auf dem hellen Grunde noch hellere Linien, die bald mehr bald weniger scharf begrenzt er-

sinen, hervortreten. In dieser Hinsicht ist das Kochsalz ganz besonders ausgezeichnet. Die kleinste Menge, die in die Flamme gebracht wird, bewirkt, dass 2 vollkommen scharf begrenzte Linien sehr nahe bei einander sich zeigen, die genau an den Orten des Spectrums liegen, an denen im Sonnenspectrum 2 dunkle Linien vorhanden sind, die Fraunhofer mit dem Buchstaben D bezeichnet. Die geringe Menge Kochsalz, die gewöhnlich in einer Kerze sich befindet, reicht oft schon hin, diese hellen Linien zu zeigen. Fr. hat dieselben schon in dem Spectrum einer Kerzenflamme gefunden und ihre genaue Coincidenz mit der dunklen Doppellinie D des Sonnenspectrums nachgewiesen. Sehr deutlicher treten sie aber hervor, wenn man absichtlich etwas Kochsalz in die Flamme der Kerze oder besser noch in die heissere Flamme der Bunsen'schen Lampe bringt. Das Natrium ist es übrigens, welches die Streifen hervorruft; denn andere Natriumsalze bringen, sobald sie nur in der Flamme flüchtig sind, dieselbe Wirkung hervor. Die genaue Uebereinstimmung dieses Natriumstreifen, wie ich sie nennen will, mit den dunklen Linien D des Sonnenspectrums ist gewiss eine höchst auffallende Thatsache; sie wird noch auffallender dadurch, dass sie nicht ohne Analogie dasteht; es hat nämlich Brewster gefunden, dass das Spectrum der Flamme, welche man erhält, wenn man Salpeter auf Kohlen verbrennt, helle, scharf begrenzte Linien enthält, welche mit andern dunklen Linien des Sonnenspectrums genau zusammenfallen, nämlich mit den von Fr. durch A, a, B bezeichneten."

„Eine solche Uebereinstimmung, fährt der Verf. fort, von dunklen Linien des Sonnenspectrums mit hellen der Spectren farbiger Flammen kann keine zufällige sein; doch konnte man bisher einen Grund für dieselbe nicht finden und mithin Schlüsse aus ihr auch nicht ziehen. Diese Lücke ist durch meine Beobachtung ausgefüllt."

Der Verfasser untersuchte in Gemeinschaft mit Prof. Bunsen die Spectren farbiger Flammen, deren genaue Kenntniss erheblichen Nutzen für die qualitative chemische Analyse verspricht. In der Absicht, diese Spectren direct mit dem Sonnenspectrum zu vergleichen, liessen die beiden Experimentatoren Sonnenlicht und das Licht einer Flamme gleichzeitig durch einen Spalt auf das Prisma fallen. Die Sonnenstrahlen mussten, bevor sie an den Spalt gelangten, durch die Flamme

gehen. Sie benutzten zuerst eine Kochsalzflamme. Das Sonnenlicht war so weit gedämpft, dass das Kochsalzlicht noch wahrnehmbar war. Am Orte der dunklen Linien D zeigten sich die beiden Natriumstreifen. Wurde das Sonnenlicht verstärkt, so zeigte sich bei einer gewissen Intensität desselben die dunkle Doppellinie in ganz ungewöhnlicher Stärke. Entfernte man die Flammen und brachte sie wieder in den Weg der Sonnenstrahlen, so zeigte sich unzweifelhaft, dass die Linien D dunkler wurden, wenn man das Sonnenlicht durch die Kochsalzflamme gehen liess. Diese im ersten Augenblick sehr befremdende Erscheinungen erklärt der Verf. durch die Annahme:

1) dass die Kochsalzflamme vorzugsweise die Strahlen schwächt, welche dieselbe Farbe haben, wie ihre eigenen Strahlen;

2) dass auch in den dunkeln Linien des Sonnenspectrums Licht ist, nur viel schwächeres als in deren Nachbarschaft.

Unter dieser Voraussetzung sei es klar, dass bei hinreichender Intensität des Sonnenlichts durch die Anwesenheit der Kochsalzflamme die Linien D dunkler, also deutlicher erscheinen können, als ohne dieselbe.

Es war hiernach zu erwarten, dass man bei einer hinlänglich intensiven Lichtquelle, deren Spectrum die dunkle Doppellinie D nicht zeigte, diese würde man hervorrufen können, wenn man das Licht durch eine Kochsalzflamme gehen lässt. Ein Versuch, den der Verfasser mit Drummond'schem Lichte anstellte, hat dieser Erwartung vollkommen entsprochen. Durch eine mit Kochsalz gefärbte Alkoholflamme gelang es, in dem Spectrum des Drummond'schen Lichts die dunkle Doppellinie D in der Feinheit und Schärfe, wie im Sonnenspectrum zu erzeugen.

Der Verfasser knüpft an diese Beobachtungen folgende Betrachtungen:

„Es ist fast sicher, dass eine so scharf bestimmte Erscheinung wie das Auftreten von zwei dunkeln Linien an ganz bestimmten Orten des Spectrums sich immer auf dieselbe Ursache muss zurückführen lassen; es ist deshalb fast sicher, dass die dunkle Doppellinie D beim Sonnenspectrum, wie bei dem eben beschriebenen Versuche durch Natrium hervorgerufen sein muss. Wir haben dieses Natrium in der Sonnenatmosphäre zu suchen; denn von der Atmosphäre der Erde kann die Linie D nicht herrühren, weil sie im Sonnenspectrum immer

gleicher Stärke sich zeigt, welches auch der Stand der Sonne ist,
l weil sie in den Spectren einiger Fixsterne fehlt, während sie in
nen anderer bemerkt ist. Wir werden daher mit Nothwendigkeit zu
n Schlusse geführt, dass in der glühenden Sonnenatmosphäre Na-
um sich befindet.

Die Eigenthümlichkeit der Natriumflamme von den Lichtstrah-
ı, die durch sie hindurchgehen, diejenigen vorzugsweise zu schwä-
en, die in der Brechbarkeit mit denjenigen übereinstimmen, die sie
lbst aussendet, muss einen allgemeineren Grund haben. Es liegt
he anzunehmen, dass allen Flammen diese Eigenschaft zukommt.
h bin so glücklich gewesen, durch eine andere Beobachtung diese
nahme bestätigen zu können. Ich hatte in Gemeinschaft mit Bun-
n die an sich interessante Thatsache entdeckt, dass in dem Spectrum
r Lithiumflamme eine sehr helle, vollkommen scharf begränzte rothe
nie vorkommt, die in der Mitte zwischen den Frauenhofer'schen Li-
n B und C liegt. Ich liess Sonnenlicht durch eine kräftige Li-
iumflamme gehen und sah bei gesteigerter Intensität jenes die helle
thiumlinie in eine dunkle sich verwandeln, die ganz den Charakter
r Frauenhoferschen Linien hatte.

Man kann hiernach mit vieler Wahrscheinlichkeit aussprechen,
ss jede von den Frauenhofer'schen Linien, die nicht von unserer
mosphäre herrühren, ihren Grund in der Anwesenheit eines gewis-
n chemischen Bestandtheiles in der Sonnenatmosphäre hat und zwar
sjenigen, der in eine Flamme gebracht, in dem Spectrum dieser an
m entsprechenden Orte eine helle Linie hervorbringt.

Es ist hierdurch der Weg zur qualitativen chemischen Analyse
r Sonnenatmosphäre vorgezeichnet. Man hat die Spectren der ver-
hiedenen Flammen zu studiren, und nach hellen Linien in diesen zu
chen, die mit dunklen im Sonnenspectrum übereinstimmen. Hat
n eine solche gefunden, so hat man zu schliessen, dass der Stoff,
r im Spectrum der Flamme die helle Linie erzeugte, in der Son-
natmosphäre vorkommt. Ich erwähnte schon, dass Brewster in dem
ectrum der Salpeterflamme helle Linien fand, die mit A, a, B über-
stimmen; diese hellen Linien rühren unzweifelhaft von Kalium her.
so auch Kalium befindet sich in der Sonnenatmosphäre. Nach ei-
Untersuchung, der ich das Spectrum der Eisenflamme unterwor-

fen habe, glaube ich auch die Behauptung aussprechen zu dürfen, dass Eisen in derselben vorkommt."

Ueber das Atomgewicht des Graphits.

Von B. C. Brodie.

(Journ. of. Ch. Soc. Oct. 1859; in ext. Phil. Trans. R. S.)

Die folgenden Untersuchungen wurden angestellt, um Etwas zur Beantwortung der Frage beizutragen, ob die verschiedenen allotropischen Modificationen eines Grundstoffes sich nur physikalisch oder auch chemisch von einander unterscheiden. In letzterem Falle war es zu erwarten, dass der eigenthümliche Charakter einer Modification dieselbe auch bis in ihre Verbindungen begleiten werde; man durfte wohl auch vermuthen, dass den verschiedenen allotropischen Formen eines Elements verschiedene Atomgewichte zukommen möchten. Derartige Verhältnisse waren besonders bei solchen Grundstoffen zu suchen, deren allotropische Zustände scharf charakterisirt und nur schwierig in einander überzuführen sind. Das beste hierhergehörige Beispiel liefert der Kohlenstoff. Diamant, Graphit und Kohle können in der That nur dadurch identificirt werden, dass man aus allen durch Verbrennung in Sauerstoff dieselbe Substanz, Kohlensäure, darstellt. Viele physikalische Einflüsse, welche die allotropischen Modificationen anderer Grundstoffe in die beständigste derselben umzuwandeln pflegen, lassen die drei Formen des Kohlenstoffs unverändert. In Erwägung dieses Umstandes hat der Verfasser das chemische Verhalten des Graphits studirt.

Es kommt im Handel gar Mancherlei unter dem Namen „Graphit" vor. Der Verfasser benutzte bei seinen Arbeiten nur den metallglänzenden, blättrigen Ceylon-Graphit und den amorphen von Passau in Bayern. Der erste Fall eines verschiedenen chemischen Verhaltens der einzelnen Kohlenstoffmodificationen, welchen der Verf. nachzuweisen vermochte, war das Verhalten derselben zu Oxydationsmitteln. Wenn fein vertheilte Zuckerkohle oder Lampenschwarz mit einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 4 Theilen Schwefelsäure

erhitzt wird, so wird der grösste Theil des Kohlenstoffs rasch oxydirt, während gleichzeitig eine schwarze Substanz entsteht, welche löslich in den genannten concentrirten Säuren, in reinem Wasser und in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren und in Salzlösungen ist. Gleichzeitig gebildete andere Producte machen die Reinigung dieses Stoffes sehr schwierig. — Ceylongraphit, ebenso behandelt, zeigt ein ganz verschiedenes Verhalten; derselbe färbt sich in der Säuremischung schön purpurroth und zerfällt in Stücke. Das Product unterscheidet sich nach dem Auswaschen mit Wasser von dem angewandten Graphit nur durch eine etwas dunklere Farbe. Es gelang nicht, diese Substanz rein zu erhalten; die Analyse ergab die Elemente der Schwefelsäure, verbunden mit Sauerstoff, Wasserstoff und viel Kohlenstoff.— Dieselbe ist unlöslich in allen Reagentien; starke kochende Kalilauge zieht keine Schwefelsäure, überhaupt kaum etwas Wägbares aus. Beim Erhitzen zeigt dieser Körper ein merkwürdiges Verhalten. Er bläht sich dabei, ähnlich wie chromsaures Ammoniak, beträchtlich auf und hinterlässt fein vertheilten Kohlenstoff vom Ansehen und der Structur des blättrigen Graphits.

Ein dem beschriebenen ähnlicher Process ist für die Reinigung des Graphits zu technischen Zwecken patentirt worden. Nach diesen werden 5 Hektogr. gepulverten Graphit mit 2 Ko. concentrirter Schwefelsäure gemischt und 30 grm. chlorsaures Kali zugesetzt. Die Mischung wird erhitzt, so lange noch Chlorverbindungen entweichen; der Rückstand wird dann in Wasser eingetragen, gewaschen und geglüht. Die geglühte Substanz wird in Wasser geworfen, auf welchem sie schwimmt, während die Verunreinigungen untersinken. Auf diese Weise kann chemisch reiner Graphit erhalten werden.

Diese Erfahrungen veranlassten den Verfasser, die Einwirkung oxydirender Agentien auf Graphit näher zu untersuchen.

Der Graphit wurde mit seinem dreifachen Gewicht chlorsauren Kali's gemischt, die Mischung in eine Retorte gebracht und mit einer zur Verflüssigung des Ganzen ausreichenden Menge stärkster rauchender Salpetersäure versetzt. Die Retorte wurde jetzt in ein Wasserbad gesetzt und 3—4 Tage lang bei einer Temperatur von 60° C. erhalten. Wenn die Entwicklung gelber Dämpfe aufhörte, wurde die Masse in eine grosse Menge Wasser eingetragen, durch Decantation

gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Die so erhaltene Substanz war schwerer als der angewandte Graphit, wich aber im äusseren Ansehen nicht merklich von diesem ab. Wurde dieselbe jedoch noch einige Male demselben Oxydationsprocess unterworfen, so erhielt man zuletzt ein constant zusammengesetztes Produkt, welches durch abermalige Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali nicht mehr verändert wurde. Auffallend ist es, dass durch einmalige, noch so lange fortgesetzte Behandlung des Graphits mit den gedachten Oxydationsmitteln dieses Ziel nicht erreicht werden kann; vor jeder erneuten Oxydation muss die Substanz gewaschen und getrocknet werden.

Das Endprodukt des beschriebenen Processes stellt eine lichtgelbe Masse dar, welche aus einer Menge kleiner, durchscheinender glänzender Blättchen zusammengesetzt ist. Es ist spurenweise in reinem Wasser löslich, unlöslich in verdünnten Säuren und Salzlösungen. — Zur Analyse wurde die Substanz erst im Vacuum und dann im Wasserbad getrocknet. Dieselbe gab nach Anbringung der nöthigen Corretionen für die vorhandenen unverbrennlichen Beimischungen Resultate, welche der Formel $C_{11}H_4O_5$ entsprechen.

	Rechnung.		Mittel von 9 Analysen.
C_{11}	132	61,1	61,0
H_4	4	1,8	1,8
O_5	80	37,0	37,1
	216	100,0	100,0

Die Substanz vereinigt sich mit den fixen Alkalien zu krystallinischen Verbindungen von saurer Reaction. Verdünntes Ammoniak verwandelt dieselbe in eine unlösliche Gallerte, aus welcher durch Säuren die ursprüngliche Substanz in einem Zustande ausgeschieden wird, in welchem sie der gefällten Kieselsäure ähnlich sieht. Der Verfasser schlägt den Namen „Graphitsäure" für die neue Verbindung vor.

Wird die Graphitsäure mit Schwefelammonium- oder Schwefelkaliumlösung übergossen, so verknistert sie und wird zuletzt in einen Körper verwandelt, welcher den Metallglanz und die übrigen äusseren Eigenschaften des Graphits besitzt. Kochende Lösungen von Kupfer- oder Zinnchlorür bewirken, wie es scheint, dieselbe Veränderung. Beim Erhitzen zersetzt sich die krystallisirte Graphitsäure unter Feuer-

erscheinung und Zurücklassung eines feinen kohleähnlichen Pulvers.

Um die Zersetzung der Graphitsäure durch Wärme besser regeln zu können, wurde dieselbe innerhalb eines flüssigen Mediums vorgenommen. Wird Graphitsäure in ein Gemisch schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe [1]) eingetragen und das Ganze sodann auf etwa 270° erhitzt, so entweicht Wasser und Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff färbt sich tief roth. Der Rückstand sieht dem natürlichen Graphit ähnlich und zeigte sich folgendermassen zusammengesetzt:

	Rechnung.		Mittel mehrerer Analysen.
C_{22}	264	80,0	80,1
H_2	2	0,6	0,58
O_4	64	19,4	19,3
	330	100,0	100,0

Wird diese Substanz in einem Strom von Stickgas auf 250° erhitzt, so wird abermals Wasser, und ein wenig Kohlenoxyd frei und der Rückstand zeigt folgende Zusammensetzung:

	Rechnung.		Analyse.
C_{66}	792	81,5	81,8
H_4	4	0,41	0,44
O_{11}	176	18,1	17,8
	972	100,0	100,0

1 Atom dieser Substanz + 1 Atom Wasser = 3 Atom der vorhergehenden Verbindung.

Wird die letzterhaltene Verbindung weiter erhitzt, so entweicht abermals etwas Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, aber selbst nach mehrstündigem Rothglühen im Stickstoffstrome enthält der Rückstand beträchtliche Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

Wöhler und Buff haben vor einiger Zeit aus dem graphitartigen Silicium eine Verbindung von der Formel $Si_4H_4O_5$ dargestellt, welche in ihren allgemeinen Eigenschaften mit der durch Säuren aus ihren Verbindungen abgeschiedenen Graphitsäure nahe übereinstimmt. Betrachtet man beide Verbindungen als analog zusammengesetzte und

---

1) Der Verf. wandte die aus „Rangoon-Naphta“ erhaltenen Oele an.

nimmt man, auf obige Versuche gestützt, an, der Kohlenstoff sei als Graphit in der Graphitsäure enthalten, so kommt man zu dem Schlusse, dass 4 × 21 Gew. Theile Kiesel 11 × 12 Gew. Thl. Graphit äquivalent sind. Die Formel der Graphitsäure wäre hiernach $Gr_4H_4\Theta_5$ zuschreiben, wo $Gr = \frac{11 \times 12}{4} = 33$ Graphit bedeutet.

Eine gewichtige Unterstützung findet diese Hypothese in dem Umstand, dass durch ihre Annahme die von Regnault gefundene specifische Wärme des Graphits (0,2018) mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze in Einklang gebracht wird. Für Gr = 33 ist die specifische Wärme des Atoms Graphit = 33 × 0,202 = 6,667, eine Zahl, welche mit der entsprechenden für die Elemente P, Sb, As, Bi und J übereinstimmt.

Stellt man das neue Element Graphit in eine Reihe mit Bor, Kiesel und Zirkonium, so ergibt sich ein merkwürdiger Zusammenhang zwischen den Atomgewichten dieser Elemente. Man hat nämlich:

Bo = 11
Si = 21
Gr = 33
Zi = 66

Anmerkung. So wenig wie wir an der Richtigkeit der wichtigen vom Verf. ermittelten Thatsachen zweifeln, so wenig will uns die Methode einleuchten, wonach derselbe das Atomgewicht des Graphits ableitet. Betrachtet man Kiesel und Kohle als analoge Elemente, so muss offenbar die Formel der Kieselsäure nicht SiO_3 (Si = 21), sondern siO_2 (si = 14) oder $si\Theta_2$ geschrieben werden, analog der Formel für Kohlensäure: $\Theta\Theta_2$. Hiernach käme der Wöhlerschen Kieselverbindung die Formel: $si_8H_4\Theta_5$ zu und in der Formel für Graphitsäure $\Theta_{11}H_4\Theta_5$ wäre für $\Theta_{11}Gr_3$ zu substituiren und Gr = 44 zu setzen. Die specifische Wärme des Atoms Graphit wäre dann = 8,89, eine Zahl, welche von 6,6 stark abweicht.

D.

Ueber die Farbstoffe des Krapps.

Von Eduard Schunk.

(Q. Journ. of Ch. Soc. Oct. 1859.)

Der Verf. gibt in einer längeren Abhandlung ein ebenso klares wie vollständiges Resumé alles dessen, was bis jetzt theils durch seine eigenen, theils durch anderer Chemiker Arbeiten über die Chemie des Krapps ausgemittelt worden ist. Wir wollen im Folgenden versuchen, den Hauptinhalt dieser verdienstvollen Arbeit mit möglichster Kürze wiederzugeben.

Es gibt, mit Ausnahme des Indigos, wohl kein Farbmaterial, welches beim Färben und Bedrucken der Gewebe eine so massenhafte Anwendung findet, wie der Krapp. Derselbe ist heutigen Tags in der That das unter den Farbestoffen, was das Eisen unter den Metallen. Die Eigenschaften, welchen der Krapp diese hervorragende Stellung verdankt, sind in der Kürze folgende:

1) Er liefert, je nach der Art der Behandlung und den angewandten Beizen eine grosse Mannichfaltigkeit von Farben und Schattirungen, z. B. Schwarz, verschiedene Arten Roth, vom matten Rothbraun bis zum Hellroth und zu einem zarten Carmoisin; ausserdem das eigenthümliche Türkischroth; ferner Purpur in verschiedene Schattirungen vom matten röthlichen bis zum feinen bläulichen Purpur oder Lila, endlich alle Abstufungen des Chocoladebrauns.

2) Seine Farbstoffe haben nur geringe Verwandtschaft zur Baumwollenfaser und eine sehr entschiedene zu den Beizen; es hält daher nicht schwer, auf den ungebeizten Stellen des Gewebes ein reines Weiss herzustellen.

3) Die Verbindungen der Krappfarbstoffe mit den Beizen sind so beständig, dass sie, ohne der Fülle der Farbe erheblich zu schaden, den mannigfaltigsten Agentien zur Belebung oder Veränderung der Schattirung ausgesetzt werden können. Ausserdem widerstehen die Krappfarben dem Licht und der Luft in einem bemerkenswerthen Grade. Das Abblassen guter Krappfarben wird sicher mehr durch mechanische als durch chemische Einwirkungen verursacht.

Die Kunst der Krappfärberei hatte einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht, ehe eine wissenschaftliche Erklärung ihrer Pro-

cesse auch nur versucht wurde. Die Türkischroth-Färberei insbesondere ist das auffallendste Beispiel eines verwickelten technischen Processes, der sich ohne die geringste Beihilfe der Wissenschaft zu einer hohen Vollkommenheit aufgeschwungen hat. Die erste nennenswerthe wissenschaftliche Entdeckung auf diesem Gebiete der Chemie wurde von Robiquet und Colin gemacht, welchen es gelang, aus dem Krapp eine in schönen rothgelben Nadeln sublimirbare Substanz, das Alizarin, abzuscheiden. Sie fanden diesen Stoff wenig löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Alkalische Lösungen desselben zeigten eine herrliche violette oder Purpurfarbe; mit den Erden und schweren Metalloxyden gab er Lacke von verschiedener Farbe. Die angewandte Darstellungsmethode gestattete Zweifel über die Präexistenz des Alizarins im Krapp; erst neuere Untersuchungen haben dieselbe bewiesen. Der Umstand jedoch, dass es Robiquet und Colin gelang, mittelst Alizarin alle gewöhnlichen Krappfarben in grosser Vollkommenheit herzustellen, veranlasste diese Chemiker mit Recht, ihrer Entdeckung eine hohe Wichtigkeit beizulegen. Gleichzeitig mit dem Alizarin entdeckten sie das „Purpurin“, einen Stoff, der sich von dem ersteren nur dadurch unterschied, dass er sich in Alaunlösung mit carmoisinrother Farbe löste.

Die von Gaultier de Glaubry und Persoz entdeckten rothen Krappfarbstoffe sind, wie Persoz selbst zugibt, mit Alizarin und Purpurin identisch. Diese Chemiker haben sich indessen ein grosses Verdienst um die Krappfärberei dadurch erworben, dass sie die Einwirkung concentrirter Säuren auf Krapp studirten. Sie fanden, dass derselbe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgendes Auswaschen mit kaltem Wasser ohne Einbusse an Färbevermögen in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt wurde, welches beim Färben bessere Resultate, als das unveränderte Material gab. Die Farben zeigten einen besonders schönen Glanz und forderten wenig nachträgliche Behandlung, während die ungebeizten Stellen des Zeugs rein weiss blieben. Die Behandlung des Krapps mit Schwefelsäure wird gegenwärtig fabrikmässig ausgeführt und das Produkt als Garancin in den Handel gebracht. Sowohl Persoz als Robiquet suchten die Vorzüge des Garancins dadurch zu erklären, dass sie annahmen, die Säure entzöge der Wurzel Zucker, Gummi und Extractivstoffe, denen sie eine nach-

theilige Wirkung auf den Färbeprocess zuschrieben, während dieselbe die Farbstoffe in grösserer Reinheit zurücklasse. Diese Erklärung ist, wie spätere Erfahrungen zeigten, nur theilweise richtig.

Zu den erwähnten beiden Farbstoffen des Krapps fügte Kuhlmann durch Entdeckung seines „Xanthins" einen dritten. Er beschrieb dieses als eine gelbe, extractähnliche, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz von bittersüssem Geschmack, welche durch starke Säuren in ein dunkelgrünes Pulver verwandelt werde.

Um das Jahr 1835 arbeitete Runge über Krapp und schied 3 Farbestoffe aus demselben ab, welche er Krapproth, Krapppurpur und Krapporange nannte. Die beiden ersten sind ohne Zweifel mit Robiquets Alizarin und Purpurin identisch. Durch die Entdeckung des Krapporange war die Existens eines krystallisirten gelben Krappfarbstoffs angedeutet. Den Entdeckungen Runges wurde während einer Reihe von Jahren nichts Neues zugefügt.

Es war dies etwa der Stand der Dinge zu der Zeit, als der Verfasser seine Untersuchung begann. Seine Anstrengungen waren in erster Linie darauf gerichtet, wo möglich alle Bestandtheile des Krapps des Handels in reinem Zustande zu isoliren und die Einwirkung derselben aufeinander beim Färbeprocess zu studiren. Nach vielen fruchtlosen Versuchen gelang es, das Alizarin ohne Sublimation wohlkrystallisirt darzustellen. Die so erhaltenen Krystalle unterscheiden sich von den durch Sublimation gewonnenen nur durch einen Mehrgehalt von einigen Atomen Krystallwasser, welche übrigens schon bei 100° C. ausgetrieben werden konnten. Ihre Farbe war reiner gelb und hatte weniger von dem rothen Ton des sublimirten Alizarins. Es konnte jetzt als ausgemacht gelten, dass die Krappwurzel in dem Zustande, in welchem sie der Färber verwendet, fertig gebildetes Alizarin enthält. Vielfache Versuche des Verfassers über die Färbekraft des Alizarins bestätigten das schon früher von Robiquet Gefundene. Alle gebräuchlichen Krappfarben können in ihrem vollen Glanze mittelst reinen Alizarins hergestellt werden. Die Alizarinfarben geben den gewöhnlichen Krappfarben in Bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Seife etc. Nichts nach und sind ebenso fest wie diese. Directe Versuche haben in der That gezeigt, dass gerade die feineren Krappfarben kaum etwas Anderes enthalten, als Alizarin

in Verbindung mit Beize. Ein empfehlenswerthes Verfahren zur Darstellung des Alizarins im Kleinen besteht darin, einige Meter krapprothen Calico mit Salzsäure auszuziehen und dann mit Wasser zu waschen, um die Thonerde des Beizmittels zu entfernen; das gewaschene Zeug mit kaustischem Alkali zu behandeln, die violette Lösung mit Säure zu sättigen und die niedergeschlagenen gelben Flocken (Alizarin) durch Krystallisation aus Alkohol zu reinigen.

Was die Zusammensetzung des Alizarins anlangt, so widerspricht der Verfasser vor Allem mit Entschiedenheit der von D. Köchlin ausgesprochenen Ansicht, wonach dasselbe ein Gemisch aus krystallisirbarem, farblosem Harz und einem rothen Farbstoff sein soll. Unveränderlichkeit und Gleichförmigkeit in Eigenschaften und Elementar-Zusammensetzung beweisen, dass das Alizarin eine reine Substanz ist.— Alle bis jetzt, theils vom Verfasser, theils von Andern, ausgeführte Elementaranalysen des Alizarins stimmen mit der von ihm ursprünglich aufgestellten Formel: $C_{14}H_5O_4$, an welcher er desshalb festhält.— Gestützt auf die Thatsache, dass Alizarin beim Behandeln mit Salpetersäure Phthalsäure liefert, eine Substanz, welche unter gleichen Umständen auch aus der Chloronaphthalinsäure entsteht, hat sich Strecker veranlasst gesehen, die Formel des Alizarins $C_{20}H_6O_6$ zu schreiben und die Chlornaphthalinsäure als Alizarin anzusehen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. (Alizarin $= C_{20}H_6O_6$ Chloronaphthalinsäure $= C_{20}H_5ClO_6$). Streckers Versuche indessen, die umgekehrte Substitution zu bewerkstelligen, blieben resultatlos. Auch die Annahme desselben, dass Alizarin ebenso, wie dies für Chloronaphthalinsäure bewiesen ist, bei der Oxydation mit Salpetersäure neben der Phthalsäure Oxalsäure liefern, hat sich als unrichtig herausgestellt. Der Verf. sieht sich desshalb veranlasst, die Strecker'sche Hypothese zu verwerfen.

Bei Befolgung eines Verfahrens, welches dem von Runge für die Darstellung des „Krapporange" angewandten ähnlich war, erhielt der Verf. eine Reihe krystallisirbarer gelber Farbstoffe, welche alle mit Basen rothe Verbindungen bilden, überhaupt analoge Eigenschaften und Zusammensetzung zeigen. Der zuerst entdeckte ist das Rubiacin, ein in schönen goldgelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher in Wasser unlöslich, in Alkalien und Alkohol löslich ist und der

weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen wird. Eisenoxydsalze verwandeln das Rubiacin in Rubiacinsäure,, welche mit Alkalien bestimmte krystallisirte Verbindungen liefert. Die Rubiacinsäure wird durch Schwefelwasserstoff wieder zu Rubiacin reducirt, beide Substanzen müssen demnach eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Die Analysen ergaben 32 C. (= 16 Θ).

Das Rubiacin und seine Analoga spielen beim Färbeprocess nur insofern eine Rolle, als sie sehr nachtheilig auf die Stärke und Schönheit der Farben einwirken.

Kuhlmann's „Xanthin" ist ein Gemisch. Einer seiner Bestandtheile, das Chlorogenin des Verf. (Rochleders Rubichlorsäure) gibt mit starken Säuren ein grünes Pulver. Eine heisse wässrige Xanthinlösung wird bei Luftzutritt braun und ertheilt dann gebeiztem wie ungebeiztem Calico eine braune Farbe. Hieraus erklärt sich die Nothwendigkeit, mit Krapp gefärbte Stoffe einer nachträglichen Behandlung mit Seife etc. zu unterwerfen. Bei der Darstellung des Garancins wird das Xanthin theils zerstört, theils ausgewaschen. Hieraus erklärt sich wohl zum Theil die grössere Reinheit, welche Garacinfarben im Vergleich mit Krappfarben zeigen.

Schon Hausmann hat gezeigt, dass zur Herstellung echter Krappfarben, welche das Schönen mit Seife etc. vertragen sollen, durchaus kalkhaltiges Material verwendet werden muss. Der Kalk muss, falls die Wurzel und das Wasser zusammen nicht schon eine genügende Menge desselben enthalten, in Gestalt von Kreide zugesetzt werden. Der Kalk schwächt die Farben zwar etwas ab, trägt aber wesentlich zu ihrer Dauerhaftigkeit bei. Nun haben aber die Versuche des Verfassers übereinstimmend mit den früheren Robiquets gezeigt, dass beim Färben mit reinem Alizarin selbst kleine Mengen Kalk eine nachtheilige Wirkung äussern. Der Verfasser erklärt diese Thatsachen durch das von ihm studirte Verhalten der wesentlichen Bestandtheile des Krapps gegen Basen. Das Rubiacin und seine Analoga sowie die Pectinsäure zeigen alle eine grössere Verwandtschaft zu Basen als das Alizarin. Färbt man deshalb mit einem Gemisch von Alizarin und den genannten Stoffen, so bemächtigen sich diese eines Theils des Beizmittels (z. B. der Thonerde) und bilden missfarbige Verbindungen, während eine entsprechende Menge Alizarin unbenutzt verloren

geht. Setzt man jedoch dem Gemische der Farbstoffe vor dem Eintauchen des gebeizten Zeugs eine gewisse Menge Kalk zu, so vereinigt sich dieser vorzugsweise mit dem Rubiacin, der Pektinsäure etc. und das in fast reinem Zustande gelöst bleibende Alizarin gibt dann mit dem Beizmittel eine reine Farbe. Ganz glatt geht dieser Process nicht vor sich, ein Theil des Alizarins geht stets durch Vereinigung mit dem Kalk verloren, während andererseits ein Theil der übrigen Farbstoffe gelöst bleibt, sich beim Eintauchen des Zeugs mit Beize vereinigt und die Reinheit der Farbe beeinträchtigt. Der Verfasser hat die Richtigkeit seiner Erklärung durch Versuche mit künstlich dargestellten Gemischen der reinen Farbstoffe nachgewiesen, fand sie aber auch durch Untersuchung der in der gewöhnlichen Weise erhaltenen Krappfarben bestätigt. Wenn man ein mit Beizmittel bedrucktes Stück Baumwollenzeug in einem kreidehaltigen Krappbade ausfärbt und die erhaltene Farbe untersucht, so findet man in derselben nicht nur Alizarin, sondern auch etwas der harzartigen Farbstoffe, sowie Pektinsäure in Verbindung mit der Basis des Beizmittels. Diese Verunreinigungen werden durch das nachfolgende Schönen mit Seife, Säuren etc. so vollständig entfernt, dass nur das Alizarin und etwas Fettsäure verbunden mit der Beize auf dem Zeuge zurückbleiben. Auf der praktischen Unmöglichkeit, das Alizarin und die schädlichen Farbstoffe durch Kalk vollständig von einander zu trennen, beruht die Darstellung des „Garanceux“ aus den scheinbar erschöpften Krapprücksänden. Zieht man nämlich aus diesen den Kalk, die Magnesia und andere Substanzen durch Säuren aus, so giebt der gewaschene Rückstand an kaustische Alkalien von neuem Alizarin ab.

Das bisher Angeführte reicht nicht aus, um den Process der Garacinbereitung auf wissenschaftliche Principien zurückzuführen, erst die neueren Versuche des Verfassers haben die Mittel zu einer einigermassen befriedigenden Erklärung desselben an die Hand gegeben. Wird ein mit kochendem Wasser bereiteter Krappauszug mit Thierkohle geschüttelt, so schlägt sich ein Theil der gelösten Substanzen auf dieser nieder, was man schon daran erkennt, dass der ursprüngliche bittere Geschmack der Flüssigkeit verschwindet. Behandelt man die Thierkohle alsdann mit kochendem Weingeist und verdampft den Auszug, so bleibt in fast vollkommener Reinheit ein Körper zurück,

welchen der Verf. Rubian nennt und als eine tief gelbe, durchscheinende, Gummi ähnliche Substanz von bitterem Geschmack beschreibt, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Rubian an sich ist kein Farbstoff; denn es liefert mit Beizen kaum nennenswerthe Spuren von Farben. Wird aber seine wässrige Lösung mit Schwefelsäure gekocht, so wird dieselbe farblos und setzt gelbe Flocken ab, welche Alizarin wenigstens als Bestandtheil enthalten. Das Filtrat gibt die Reactionen des Zuckers. Alkalien wirken ähnlich auf Rubian. Eine Mischung von Rubianlösung und fixer Alkalilauge wird beim Kochen purpurroth und setzt ein purpurfarbiges Pulver ab, das im Wesentlichen aus einer in Alkalilösung unlöslichen Verbindung von Alizarin mit Alkali besteht. Diese Thatsachen werfen ein ganz neues Licht auf die Vorgänge bei der Garancinbereitung. Es ist klar, dass hierbei aus dem löslichen Rubian eine neue Menge unlöslichen Alizarins gebildet wird, das sich dem schon in der Wurzel enthaltenen zufügt. Ausserdem wirkt die Schwefelsäure auch dadurch günstig, dass sie Zucker, Xanthin und andere schädliche Substanzen theils auflöst, theils zerstört. Ferner entfernt dieselbe die in übergrosser Menge vorhandenen Basen, wie Kalk, Magnesia etc., welche den Farbstoff an der Ausübung seiner vollen Wirkung hindern würden. — Eine in der Praxis des Garancinfärbens gemachte Erfahrung bleibt bis jetzt unerklärt, nämlich die, dass Garancin bei allen seinen mannigfaltigen Vorzügen vor dem unveränderten Krapp diesen doch nicht ganz ersetzen kann. Garancinfarben sind erfahrungsmässig nicht so fest (fast) wie Krappfarben. Ebensowenig ist es dem Verfasser gelungen die Principien eines von ihm selbst und Hrn. Pincoff erfundenen und patentirten Verfahrens festzustellen, vermittelst dessen das Garancin derart verbessert werden kann, dass der erwähnte Nachtheil verschwindet, und dass dasselbe sogar eine grössere Ausgiebigkeit erlangt, als die Menge Krapp, aus der es entstanden ist. Dieser Process besteht einfach darin, das Garancin überhitztem Wasserdampf auszusetzen oder es in befeuchtetem Zustande in einem verschlossenen Gefässe auf etwa 200° C. zu erhitzen.

Das Rubian kann nicht nur durch Säuren und Alkalien, sondern auch durch Gährung gespalten werden. Es gehört jedoch hierzu ein besonderes Ferment, das „Erythrozym,“ welches aus einem kalt berei-

teten, wässrigen Krappauszug durch Alkohol in Gestalt schmutzigrother Flocken gefällt werden kann. Hefe, Emulsin, faulende Proteïnstoffe etc. sind unwirksam. Wird eine Lösung von Rubian in Wasser mit etwas Erythrozym vermischt, und bei gewöhnlicher Temperatur wenige Stunden stehen gelassen, so erstarrt sie (bei Vermeidung zu grosser Verdünnung) zu einer Gallerte. Eine Entwicklung von Gasen tritt nicht ein. Beim Behandeln mit Wasser erhält man eine fast farblose Lösung, in welcher Zucker nachgewiesen werden kann und einen unlöslichen Rückstand, der Alizarin nebst Ferment enthält. Die Kenntniss dieses Processes führt zum Verständniss einiger bei der Krappfärberei beobachteten und seither unerklärten Erscheinungen. Es ist allen Krappfärbern wohl bekannt, dass das Färbebad nur ganz allmälig erhitzt werden darf, um gute Resultate zu liefern. Ein rasches Erhitzen würde offenbar das Erythrozym, sowie andere Fermente, unwirksam machen. Der günstige Einfluss eines längeren Lagerns auf die Beschaffenheit des Krapps erklärt sich wohl auch einfach als das Resultat eines Gährungsprocesses. Es scheint in der That nicht unwahrscheinlich, dass alles im Krapp enthaltene Alizarin ursprünglich aus Rubian abstammt. Die folgenden Versuche des Verfassers scheinen in dieser Beziehung jeden Zweifel zu beseitigen. Wird ganz frische Krappwurzel mit Wasser ausgekocht, so liefert der Auszug mit Beizmitteln alle gewöhnliche Farben. Behandelt man dieselbe jedoch unmittelbar nach dem Zerschneiden mit kochendem Alkohol, so wird ein gelbes Rubianhaltiges Extract erhalten, dem alles Färbevermögen abgeht. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand liefert ebenfalls keine Spur von Farbe. Es ist klar, dass der Alkohol das Rubian von dem Erythrozym getrennt und so eine Zersetzung des ersteren unmöglich gemacht hatte.

Das Erythrozym besitzt ausser seiner Fähigkeit, das Rubian zu zersetzen, auch die, die alkoholische Gährung des Zuckers einzuleiten. Die Bildung einer kleinen Menge Bernsteinsäure ist hierbei eine ebenso constante Erscheinung, wie bei der durch Hefe hervorgerufenen Zersetzung. Auffallend ist der geringe, nur etwa 4% betragende Stickstoffgehalt des neuen Ferments.

Die Spaltung des Rubians ist kein so einfacher Process, als

man beim ersten Anblick annehmen möchte; ausser Alizarin und Zucker entstehen stets noch andere Producte. Der in Wasser unlösliche Theil enthält stets zwei harzartige Farbstoffe, von denen der eine das „Rubiretin“ leicht, der andere das „Verantin“ schwer löslich in Alkohol ist. Ausserdem ist das Alizarin stets von einem dritten Körper begleitet, der aber ein anderer ist, je nachdem 1. Säuren, 2. Alkalien oder 3. Gährung die Spaltung des Rubians bewirkten. Es entsteht nämlich hierbei beziehungsweise, entweder 1. „Rubianin“ oder 2. „Rubiadin“ oder 3. „Rubiafin.“ Alle diese Substanzen schliessen sich in Bezug auf allgemeine Eigenschaften dem oben beschriebenen Rubiacin an. Bezüglich der besonderen Eigenschaften dieser Substanzen verweisen wir auf die vom Verfasser gegebenen und auch diesem Auszug beigefügte Tabelle. Diese Körper erscheinen so unfehlbar bei der Zersetzung des Rubians, dass ihr Auftreten nicht als zufällig betrachtet werden darf. Der Verfasser versucht den Zersetzungsprocess des Rubians vermittelst der von ihm aufgestellten empyrischen Formeln zu erklären. Dem Rubian legt er die Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$ bei, hiernach könnte dasselbe durch Verlust von 14 HO in Alizarin übergehen. Verantin und Rubiretin sind beziehungsweise $C_{28}H_{12}O_{8}$ und $C_{28}H_{10}O_{10}$. Addirt man beide Formeln und noch 12 HO zusammen, so erhält man die Formel des Rubians. Die Formeln der 3 Rubiacin-ähnlichen Substanzen gibt der Verfasser mit einigem Vorbehalt. Rubianin ist wahrscheinlich $C_{44}H_{24}O_{20}$ also = Rubian minus 1 Aeq. Traubenzucker + H_2O_2. Das Rubiafin geht unter Einwirkung von Eisenchlorid leicht in Rubiacinsäure über, muss also, wie diese 32 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Seine Formel ist wahrscheinlich $C_{32}H_{12}O_{9}$. Das Rubiadin hat dieselbe Zusammensetzung. Die Entstehung dieser beiden Körper aus dem Rubian erhellt aus der Gleichung: $C_{56}H_{34}O_{30} + 3HO = C_{32}H_{13}O_{9} + 2\ C_{12}H_{12}O_{12}$. Man sieht, dass bei der Zersetzung des Rubians drei verschiedene Processe gleichzeitig vor sich gehen und dass die Bildung des Zuckers nicht mit der des Alizarins, sondern mit derjenigen der Rubiacinartigen Substanzen im Zusammenhang steht. Sollte es, was der Verfasser für sehr wohl möglich hält, gelingen den die Alizarinbildung bedingenden Process **allein** einzuleiten, so wäre dies eine in praktischer Beziehung höchst wichtige Entdeckung; das Rubian würde dann fast 80% sei-

nes Gewichts an Alizarin liefern, während man jetzt in der Regel 10 bis 20% erhält.

Der Verfasser macht selbst darauf aufmerksam, dass die von ihm für Rubian und dessen Zersetzungsproducte aufgestellten Formeln nicht unanfechtbar seien und dass wohl möglicherweise Rochleder Recht haben könne, der annimmt, dass das Rubian ein Gemisch von mancherlei Substanzen mit einer gepaarten Verbindung von Alizarin und Zucker ist. Der Verfasser hält indessen doch seine Ansicht für die richtigere und motivirt dies durch folgende Gründe: 1) die Zersetzung des Rubians durch Gährung kann durch Zusatz antiseptischer Substanzen in der Art geregelt werden, dass gar kein Alizarin, sondern fast nur Rubiretin und Verantin entstehen. 2) Wenn Rubian Zucker als näheren Bestandtheil enthielte, so sollte es beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure liefern, es entsteht indessen nur Phthalsäure. 3) Wenn Chlor auf Rubian einwirkt, so entsteht nichts, was sich aus Alizarin irgendwie ableiten liesse. Es bildet sich vielmehr hierbei zunächst eine neutrale Substanz, das Chlororubian, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{44}H_{27}ClO_{24}$ entspricht. Dasselbe kann deshalb als Chlorsubstitutionsproduct eines Körpers angesehen werden, der = Rubian minus $C_{12}H_{12}O_{12} + 6HO$ ist. Das Chlororubian ist selbst ein Glycosid, denn durch Einwirkung starker Säuren spaltet es sich in Traubenzucker, der in Krystallen erhalten werden kann, und in ein Product, das als ein Rubiadin angesehen werden kann, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt ist. In Erwägung des Umstands, dass Rubian in so mannigfaltiger Weise sich spalten kann, hält es der Verfasser für das Gerathenste, sich vorläufig aller Speculationen über die molekuläre Constitution dieses Stoffs zu enthalten.

Die Erklärung des Spaltungsprocesses des Rubians wird dadurch sehr erschwert, dass Rochleder eine wirkliche Verbindung von Alizarin und Zucker aus demselben erhalten hat, nämlich die Ruberythrinsäure. Der Verfasser erhielt später in ähnlicher Weise wie Rochleder operirend, eine Säure, welche er Rubiansäure nannte und welche er mit der erstgenannten für identisch halten würde, wenn seine analytischen Resultate von denen Rochleders nicht so sehr abwichen. Die Rubiansäure gibt mit den Alkalien wohl charakterisirte, krystallisirte

Salze. (Rochleder konnte keine solche aus seiner Verbindung erhalten.) Sie ist ziemlich löslich in heissem Wasser und krystallisirt in citronengelben seideglänzenden Nadeln. Sie zerfällt unter denselben Umständen wie das Rubian in Alizarin und Zucker, es entstehen aber dabei keine andere Zersetzungsprodukte. Hiernach ist man versucht, mit Rochleder anzunehmen, das Rubian enthalte fertig gebildete Rubiansäure und alles bei der Spaltung des ersteren entstehende Alizarin sei aus der letzteren abzuleiten. Der Verfasser verwirft diese Hypothese, da er findet, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Rubian nur dann Rubiansäure entsteht, wenn Sauerstoff zugegen ist. Die Zusammensetzung der Rubiansäure bestätigt diese Beobachtung, da sie der Formel $C_{52}H_{29}O_{27}$ entspricht. 4 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff des Rubians sind durch Einwirkung des Sauerstoffs eliminirt worden. Bei der Spaltung zerfällt die Rubiansäure, wie die Formel zeigt, in 1 Atom Alizarin und 2 Atome Traubenzucker.

Zum Schluss bemerkt der Verfasser noch Einiges über das Purpurin, welchem bekanntlich einige Chemiker eine besondere Wichtigkeit bei der Herstellung der Krappfarben zugeschrieben haben. Es unterscheidet sich von Alizarin besonders dadurch, dass seine alkalische Lösung kirschroth oder hellroth, die des Alizarins aber violett gefärbt ist. Ferner ist das Purpurin in siedender Alaunlösung vollkommen zu einer Flüssigkeit von rother Farbe mit gelber Fluorescenz löslich, während Alizarin sich in demselben Menstruum kaum löst. Die alkalische Lösung des Purpurins verliert an der Luft nach und nach fast alle Farbe und es kann alsdann kein Purpurin mehr in derselben nachgewiesen werden. Hieraus erklärt es sich, warum bei der Darstellung des Alizarins nach des Verfassers Methode das Purpurin verschwindet. Diese Methode, bei welcher kaustische Alkalien in Anwendung kommen, ist eine Nachahmung der Processe, welche die Färber zum Schönen der Krappfarben benutzen. Es ist gewiss, dass auch hierbei das Purpurin in irgend einer Weise verschwindet. Zahlreiche Versuche haben dem Verfasser gezeigt, dass die geschönten Krappfarben fast nichts als Alizarin und Mordant enthalten. Chemisch scheinen sich Alizarin und Purpurin sehr nahe zu stehen; denn beide liefern mit NO_6H behandelt Phthalsäure, eine Sub-

stanz, welche ausserdem bis jetzt nur aus Naphthalin erhalten werden konnte.

Der Verfasser hat seiner Arbeit eine Tabelle angehängt, auf welcher die Formeln, Eigenschaften und wichtigsten Reactionen der in der ersteren erwähnten Substanzen zusammengestellt sind. Wir werden diese, sowie einen Bericht des Prof. Stockes über die optischen Eigenschaften des Purpurins und Alizarins in einem der nächsten Hefte nachliefern. D.

Anleitung zur qualitativen Analyse und zu den wichtigsten Gehaltsprüfungen, von W. Stein. Dresden, G. Schönfeld. 1859.

Wenn man auch im Allgemeinen sagen kann, dass die Lehrbücher der qualitativen Analyse, welche nur einen systematischen Gang geben, nach welchem der Schüler die einzelnen Stoffe in einer Verbindung oder einem Gemenge finden kann, nicht den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen, die man an den Unterricht in der Chemie stellen kann und muss, indem sie mehr dazu dienen, den Schüler abzurichten, als ihn mit den Beziehungen der Körper zu einander bekannt zu machen, so sind doch natürlich die in speciellen Fällen an den Unterricht zu stellenden Anforderungen so verschieden, dass auch ein solches Buch recht gute Dienste leisten kann.

Ein solcher Fall tritt besonders bei den polytechnischen Schulen ein, der grösste Theil der Schüler dieser Anstalten will die Chemie nicht in allen ihren Beziehungen studiren, sondern sie wollen nur soweit mit ihr vertraut werden, um künftig in der Praxis die Analysen ausführen zu können, die in ihrem speciellen Beruf von Wichtigkeit sind, wie z. B. die Prüfung der Eisenerze oder anderer Gesteine, die metallurgisch verarbeitet werden, in anderen Zweigen ist es nöthig, geübt zu sein, schnell den Gehalt der Pottasche oder der Soda zu bestimmen u. s. f. Für alle diese Fälle wird es genügend sein, wenn der Schüler lernt, wie eine Analyse auszuführen ist, wie er den zu suchenden Stoff von allen übrigen isolirt und wie er die Verunreinigungen resp. Begleiter desselben finden kann, von denen er ihn bei der

praktischen Arbeit trennen muss. Zu diesem Zweck ist das vorliegende Büchlein geschrieben, und scheint es uns dafür auch recht brauchbar zu sein.

Zuerst gibt der Verfasser eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung mit dem Löthrohr, die in vielen Fällen schon genügende Resultate liefert, in zweifelhaften Fällen verweist er auf die Analyse auf nassem Wege, die allerdings gewöhnlich zeitraubend ist, aber stets sicher zum Ziele führt. In dieser ist sein Gang der gewöhnliche, nur dass er vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoff schon Silber, Quecksilberoxydul und Blei durch Salzsäure nachweist und abscheidet, letztere jedoch natürlich später noch einmal findet.

Er theilt die Reagentien in Gruppenreagentien und gewöhnliche Reagentien, eine Unterscheidung, die uns nicht recht begründet erscheint; man kann z. B. die Analyse ausführen *), ohne die Trennung der Gruppen durch Schwefelwasserstoff vorzunehmen, andrerseits bestimmt z. B. das Gruppenreagens Aetzbaryt nur einen Körper, ebenso könnte das Kali, welches zur Abscheidung des Ammoniaks dient, ein Gruppenreagens genannt werden; passender wäre es vielleicht gewesen, statt des kohlensauren Ammoniaks und des Aetzbaryts das phosphorsaure Ammoniak oder Natron als Gruppenreagens für die Abscheidung von Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia aufzustellen, wie dies von andern, z. B. Wicke in seiner Anleitung geschehen ist.

Bei der Anleitung zur Auffindung der Säuren wäre es vielleicht zweckmässig gewesen, darauf aufmerksam zu machen, dass beim Vorkommen gewisser Basen einzelne Säuren ausgeschlossen sind, z. B. beim Vorkommen von Silber in Wasser löslicher Verbindung die Chlorwasserstoffsäure, bei Baryt die Schwefelsäure u. s. f.

In einem Anhange gibt der Verfasser Beispiele zum Aufsuchen einzelner Stoffe, und ist es dem Zwecke des Buches ganz entsprechend, dass hauptsächlich Stoffe gewählt sind, welche häufig gebraucht

---

*) L. C. Hess, Allgemeines Verfahren zur qualitativen chemischen Analyse, nach welchem die so häufigen und widrigen Entwickelungen von Schwefelwasserstoff vermieden werden. Berlin in Commission bei E. Mai. 1849.

werden, und dass deren gewöhnliche Verunreinigungen und die Auffindung derselben angegeben sind.

Im dritten Abschnitt gibt der Verfasser eine Anleitung zur Gehaltsprüfung, und zwar sowohl durch Wägungsanalyse als auch durch „die quantitative Analyse durch Reagensbestimmung" (*Titrirmethode* oder *volumetrische Methode*), und führt als Beispiele eine Anzahl von Prüfungen von Substanzen an, die jedem Praktiker häufig vorkommen *). Die Beschreibung der einzelnen Operationen ist einfach und verständlich; ob jedoch die von dem Verfasser empfohlene Handwage für Gehaltsprüfung, besonders aber zur Bereitung der titrirten Flüssigkeiten ausreichend ist, möchten wir bezweifeln. Wenn auch für Gehalts-Prüfungen, bei denen es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, keine ganz feine Wage nöthig ist, so dürfte doch wenigstens eine sogenannte Plattner'sche Wage zu empfehlen sein. L.

*) Bei der Anführung der Untersuchungen des Bieres und Weines wäre vielleicht eine Erwähnung des Vaporimeter's von Geissler am Platze gewesen, mittelst dessen man leicht und sicher den Alkoholgehalt derartiger Flüssigkeiten finden kann.

Leichte Darstellung eines eisenfreien schwefelsauren Manganoxyduls.

Von Delffs.

Bei der Bereitung der Unterschwefelsäure, zu welcher ich mich eines stark eisenoxydhaltigen Braunsteins bediente, machte ich vor Kurzem die Beobachtung, dass derselbe, wenn er mit Wasser angerührt und mit gewaschenem schwefligsauren Gas behandelt wird, an letzteres keine Spur von Eisen abtritt. (Die schweflige Säure wurde durch Erhitzen von Kohlenpulver mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt.) In diesem Umstande findet sich daher ein leichtes Mittel, den in der Ueberschrift ausgesprochenen Zweck zu erreichen, indem man, nach beendigter Einwirkung der schwefligen Säure, die erhaltene Lösung nur zu filtriren und abzudampfen, so wie den Rückstand schwach auszuglühen braucht, um ein völlig eisenfreies schwefelsaures Manganoxydul zu erhalten. Handelt es sich um die Darstellung unlöslicher Manganoxydulsalze, z. B. des kohlensauren Manganoxyduls, so kann man sich selbstverständlich unmittelbar der durch die schweflige Säure erhaltenen Lösung bedienen. Sollte der Braunstein, ausser mit Eisen, noch mit anderen basischen Stoffen verunreinigt sein, so würde man denselben zuvor durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zu reinigen haben. Es wird jedoch leicht sein, im Handel eine Braunsteinsorte zu finden, welche einer solchen vorläufigen Reinigung nicht bedarf.

Heidelberg, den 14. Januar 1860.

Mineralanalysen [1]).

Von Dr. G. Lewinstein, Privatdocent in Heidelberg.

3) Veränderter Olivin von Ihringen am Kaiserstuhl.

Der Basalt von Ihringen am Kaiserstuhl im Breisgau, obwohl er ein ganz frisches Aussehen besitzt, zeigt dennoch, dass schon vielfache Veränderungen in ihm vorgegangen sind. Er braust mit Säuren mehr oder minder stark, es haben sich also schon Carbonate in ihm gebildet. Dann zeigt sich eine weisse, fein faserige oder strahlige Substanz durch die ganze, dunkelgraulich schwarz gefärbte Masse des Basalts, offenbar auch eine secundäre Bildung, und endlich liegen in diesem Gestein noch grössere und kleinere Krystalle von Augit und Olivin, von denen die letzteren sich in verschiedenen Graden der Veränderung befinden.

Von diesen Olivinkrystallen habe ich nun einige, die von der umgebenden Grundmasse vollständig befreit waren, untersucht, und zeigen sie eine von den gewöhnlichen Olivinen sehr auffallend abweichende Zusammensetzung.

Das Mineral werde zuerst fein gepulvert, dann zur Bestimmung eines etwaigen Wassergehaltes geglüht und darauf durch längeres Digeriren mit Salzsäure aufgeschlossen. Die geringe Menge des Materials, die sich aus einer grösseren Quantität vollständig rein von der Grundmasse absondern liess, erlaubte nicht, diese Bestimmungen getrennt auszuführen.

Es wurden angewandt: 0,5802 gr.

Es wurden gefunden:

Gewichtsverlust beim Glühen	0,1234
Unlöslicher Rückstand	0,1310
Kieselsäure	0,1891
Thonerde	0,0379
Eisenoxyd [2])	0,0741

---

1) Vgl. diese Zeitschrift Heft 1, S. 11.

2) Das Eisen gab beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter eine schwach grüne Färbung, enthielt also eine Spur Mangan.

Kohlensaurer Kalk	0,0063
Phosphorsaure Magnesia	0,0402
Chlorkalium, Chlornatrium	0,0214
Chlorsilber	0,0461

Es gibt dies, wenn man das Eisen als Oxydul annimmt, und den Glühverlust als Wasser berechnet [1]):

		In Procenten [2]) ausgedrückt	Sauerstoffgehalt.	
Unlöslicher Rückstand	0,1310	22,58		
SiO_2	0,1891	42,23	21,83	
Al_2O_3	0,0379	8,46	3,95	
FeO	0,0667	14,89	3,30	
CaO	0,0041	0,91	0,26	
MgO	0,0144	3,22	1,29	9,36
KO	0,0070	1,56	0,26	
NaO	0,0053	1,18	0,30	
HO	0,1234	27,55	24,49	
	0,5789	100,00		

Wenn man bedenkt, dass der Olivin zu den wasserfreien Silicaten gehört, so muss der sehr grosse Wassergehalt des untersuchten Minerals auffallend erscheinen.

Die verhältnissmässig geringe Menge der Magnesia, sonst ein Hauptbestandtheil des Olivins, so wie die grosse Menge der im Olivin nach allen bekannten Analysen [3]) fehlenden oder nur in Spuren vor-

1) Nimmt man auch an, dass das Mineral noch von der Grundmasse kohlensauren Kalk enthielt, so entspricht doch der ganze Kalkgehalt nur 0,0022 CO_2, eine Differenz, die nicht nur sehr unbedeutend ist, sondern auch dadurch aufgehoben wird, dass sich wohl ein Theil des Eisenoxyduls beim Erhitzen in Oxyd verwandelt hat.

2) Der unlösliche Rückstand ist in Procenten der angewandten Substanz ausgedrückt, die übrigen Zahlen sind auf die aufgeschlossene Menge berechnet.

3) Vgl. Rammelsberg, Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie II. Abth. S. 24 u. f.

kommenden Thonerde machen es wahrscheinlich, dass die Zersetzung durch ein Wasser geschieht, welches ein Thonerdesilicat gelöst enthält, und welches auf den Olivin in der Weise einwirkt, dass es die Magnesia durch Thonerde ersetzt. Ist auch hierdurch die Gegenwart des Wassers und der Thonerde erklärt, so bleibt doch noch die Gegenwart der Alkalien, die dem Olivin ganz fehlen, unerklärt. Enthält das Wasser, wie man annehmen muss, neben Kieselsäure und Thonerde auch Alkalien, so können diese doch nicht wohl die Magnesia aus ihrer Verbindung mit Kieselsäure verdrängen, es muss daher vielleicht angenommen werden, dass die Alkalien gar nicht in die Constitution des Minerals übergegangen sind, sondern sich nur in dem zersetzenden Wasser (vielleicht als kieselsaure Alkalien) befinden, von welchem das Mineral durchdrungen ist.

Wenn man überhaupt für ein in der Zersetzung begriffenes Mineral eine Formel aufstellen kann, so könnte man das untersuchte für ein neutrales Silicat halten, welches auf SiO_2 ein Aequivalent Basis enthält, also $= ROSiO_2$, wenigstens ist wahrscheinlich, dass als Resultat der Zersetzung schliesslich ein solches Silicat entsteht.

Ueber die Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi.

Von Justus von Liebig.

Annal. Chem. Pharm. CXIII. 1.

Der Verf. hat schon vor einiger Zeit in einer kurzen Notiz [1]) die interessante Thatsache mitgetheilt, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker neben Schleimsäure auch Weinsäure bilde. Er giebt jetzt a. o. a. Stelle weitere Erfahrungen und Belege.

Beim gelinden Erwärmen von 1 Gewichtstheil Milchzucker mit 5 Gewichtstheilen eines Gemisches von gleichen Theilen Salpetersäure von 1.32 spec. Gew. und Wasser löst sich zunächst der Milchzucker auf und es tritt alsbald eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und

---

1) Ann. Ch. Pharm. CXI. 256.

Zersetzungsproducten der Salpetersäure ein, indem sich nach und nach bei fortgesetztem Erwärmen ein dicker Brei von Schleimsäure abscheidet. Wird nun die abgeschiedene Masse mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und filtrirt, so erhält man aus dem Filtrat, wenn es mit $^1/_4$ der früher verwendeten Salpetersäure in schwachem Sieden bleibt, bei einiger Concentration eine neue Menge Schleimsäure. Die ganze Menge der bei Anwendung der verschiedensten Verhältnisse von Salpetersäure und Wasser erzeugten Schleimsäure übersteigt in der Regel nicht 33 pC. von dem Gewicht des Milchzuckers.

Der Verf. schloss hieraus, dass die übrige Menge Milchzucker entweder in gasförmigen Zersetzungsproducten entwichen oder in der Mutterlauge der Schleimsäure enthalten sein müsse. Diese lässt beim Abdampfen einen sauren Syrup, der häufig noch unter 100° C. anfängt braun und unter Aufblähen zuletzt schwarz zu werden.

Bringt man Mutterlauge mit Waschwasser von der Schleimsäure ins Sieden und erhält dies unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so entwickelt sich andauernd Kohlensäure mit sehr wenig Stickoxydgas. Die Flüssigkeit färbt sich trotz ihrer Verdünnung nach einiger Zeit dunkelbraun. Dies geschieht selbst wenn die Säure vorher durch Kalilauge abgestumpft wurde. Wird dieselbe Flüssigkeit in verdünntem Zustand bei fortdauerndem Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure im Sieden erhalten, so nimmt die dunkle Färbung durch Uebersättigen mit Kalilauge fortwährend ab, bis sie nach 18 bis 24 stündigem Sieden kaum mehr bemerkbar ist. In diesem Zeitpunkte enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge Weinsäure.

Concentrirt man die Flüssigkeit, sättigt die eine Hälfte mit Kali und giesst die andere Hälfte hinzu, so krystallisirt daraus über Nacht Weinstein. Zuweilen sind diesem feine mehr flockige nadelförmige Krystalle beigemengt, die sich wegen ihrer grössern Löslichkeit leicht trennen lassen, indem man die gewaschene Krystallmasse in siedendem Wasser löst und rasch erkalten lässt. Giesst man die über den glänzenden Weinsteinkrystallen stehende Flüssigkeit ab, wenn sich diese nicht weiter mehren, so setzten sich daraus die nadelförmigen Krystalle, saures zuckersaures Kali ab.

Der Verf. liess von *Fink* den Weinstein und dargestelltes wein-

saures Silber analysiren. Die Zahlen stimmen sehr gut mit den Formeln: $C_8H_8KO_{12}$ und $C_8E_4Ag_2O_{12}$.

Zur weiteren Bestätigung, dass die Säure Weinsäure sei, würde Seignettesalz und Brechweinstein dargestellt.

Auf dieselbe Weise erhält man aus arabischem Gummi, wenn auch in geringerer Menge Weinsäure und Zuckersäure.

Der Verf. bemerkte bei diesen Darstellungen, zu welchen er sich der chlorhaltigen käuflichen Salpetersäure bediente einen flüchtigen, stechenden, die Augen sehr stark angreifenden Körper, der sich in Wasser auffangen liess und nach längerem Stehen seinen charakteristischen Geruch verlor. Statt dessen trat nun der Geruch nach Blausäure auf, deren Vorhandensein sich durch Eisen und Silberreaction unzweideutig nachweisen liess. Besagter Körper wurde von dem Verf. nicht weiter verfolgt.

Der Verf. fand, dass bei dem genannten Process ausser Schleimsäure, Weinsäure und Zuckersäure auch Oxalsäure gebildet wird. Die Zuckersäure ist in grösster Menge unmittelbar nach der Abscheidung der Schleimsäure in der Flüssigkeit enthalten, wird aber während des andauernden Siedens durch die zugesetzte Salpetersäure zerstört. In dem Maasse wie sie abnimmt, vermehrt sich die Menge der Weinsäure. Der Verf. vermuthet deshalb, dass die Weinsäure aus der Zuckersäure entsteht, er hat wenigstens bei Versuchen, welche vorzugsweise auf die Darstellung der Zuckersäure gerichtet waren, nur wenig Weinsäure erhalten und immer um so weniger, je reichlicher die Menge der ersteren ausfiel.

Aus Trauben- und Rohrzucker ist es dem Verf. nicht gelungen, Weinsäure darzustellen, er vermuthet aber, dass man, da aus beiden Zuckerarten — wenn auch nur wenige Procente — Zuckersäure entstehen, bei Verwendung mehrerer tausend Grm. Zucker, statt ein paar hundert, auch hier Weinsäure erhalten werden müsse.

Zur Darstellung der Zuckersäure dampft man Mutterlauge und Waschwasser von der Schleimsäure bis auf etwa $^1/_3$ ab, neutralisirt wieder wie oben halb mit Kali oder Ammoniak und lässt mehrere Tage stehen. Oft ist nach acht Tagen noch keine Krystallisation erfolgt, häufig gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen. Wäscht man diesen auf einem Filter mit kleinen Portionen Wasser,

bis Chlorcalciumlösung in der ablaufenden Flüssigkeit auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag mehr von oxalsaurem Kalk erzeugt, löst dann den Filterinhalt in siedendem Wasser und lässt langsam abkühlen, so erhält man das betreffende saure zuckersaure Salz vollkommen rein. Sowohl das Ammoniak- wie das Kaliumsalz wurde, das erste von *Seekamp*, das letztere von *Fink* analysirt. Für beide wurde mit den Formeln $C_{12}H_9NH_4O_{16}$ und $C_{12}H_9KO_{16}$ gut stimmende Zahlen erhalten. Ebenso wurde ein neutrales Silber und Strontiumsalz dargestellt und von Seekamp analysirt.

Der Verfasser beklagt, „dass bei der grossen Mehrheit der Chemiker die Meinung vorherrscht, die chemische Untersuchung einer Säure bestehe im Wesentlichen darin, ihre Verbindungen mit verschiedenen Metalloxyden zu analysiren. Die Zusammensetzung eines Körpers und seiner Verbindungen muss in einer chemischen Untersuchung ermittelt werden, allein eine chemische Verbindung besitzt eine Menge Eigenschaften, deren Erforschung allerdings schwieriger als die Analyse, allein auch viel dankbarer ist, weil durch dieselbe das eigentliche Wesen der Verbindung enthüllt wird."

„So verhält es sich denn mit der Zuckersäure; das saure Kali- und Ammoniaksalz ausgenommen, bieten die andern Salze im Vergleich mit denen von Säuren ähnlicher Art, eine Menge abweichender Erscheinungen dar, die sich auch auf die Zusammensetzung erstrecken." Der Verf. erhielt durch Zersetzung von neutralem zuckersaurem Kali mit Chlorbarium ein Barytsalz, welches mehr Baryt enthielt, als dem neutralen Salze entspricht. Es giebt nur ein Bleisalz, welches von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann; es wird durch Fällung von saurem zuckersaurem Kali mit überschüssigem Bleizucker und mehrstündiges Sieden dargestellt. Es zeigte in drei Analysen von *Fink* 80.3, 79.7, 80.1 Proc. Bleioxyd. Ein Bleisalz von demselben Bleioxydgehalt ist auch von *Hess* beschrieben worden. *Seine* und *Seecamps* Analyse ergaben ein Verhältniss von $C_{12} : H_8$. Auch *Thaulow* analysirte ein Bleisalz von gleichem Verhältniss von $C_{12} : H_8$. *Heintz* dagegen fand in einem von ihm analysirten Salz $C_{12} : H_{7.7}$.

Keines von allen diesen Salzen lässt sich in irgend eine Beziehung mit den zuckersauren Salzen bringen, in der Annahme, dass die Zuckersäure wasserfrei gedacht, Kohlenstoff und Wasserstoff im äquivalenten

Verhältniss von $C_{12}:H_8$ enthält.“ Heintz meint diese Salze enthielten veränderliche Mengen von essigsaurem und bei nicht sorgfältig abgehaltener Luft auch kohlensaures Bleioxyd.

Das von dem Verf. dargestellte und durch längeres Sieden von Luft befreite Salzsäure entwickelt beim Uebergiessen mit Salpeter mikroskopische Bläschen eines Gases, dessen Menge, wenn es Kohlensäure war, auf die procentische Zusammensetzung keinen Einfluss ausüben könnte. Bei der Destillation von 20 — 30 grm. des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wurde auch keine Essigsäure erhalten. Diese letztere kann überdiess die Menge des Wasserstoffs nicht herunterdrücken, da die wasserfreie Säure auf 12C 9H enthält.

Der Verf. hat die mittelst Schwefelsäure aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure zur Hälfte mit Kali neutralisirt, aber kein saures zuckersaures Kali mehr erhalten. In welcher Weise die Zuckersäure verändert war, wurde nicht weiter verfolgt, da es nicht Absicht des Verf.'s ist, sich in dieser Richtung mit Untersuchung der Zuckersäure zu beschäftigen.

Der Verf. stellt nun noch interessante Betrachtungen an über die nahen Beziehungen der verschiedenen organischen Säuren untereinander, hauptsächlich derer, welche in den Organismen gebildet werden, von welchen wir nur die folgenden hervorheben:

Schon in seiner Agriculturchemie hat der Verf. die Ansicht ausgesprochen, dass die in den Pflanzensäften nie fehlenden organischen Säuren in dem Bildungsprocess der neutralen Producte eine Rolle spielen, indem die Kohlensäure nicht unmittelbar in Holzfaser, Zucker oder Stärkemehl übergeht, sondern vorher eine Reihe von Veränderungen durchläuft, welche darin bestehen, dass ihr Sauerstoff allmälig durch Wasserstoff substituirt wird. Die am häufigsten vorkommende Oxalsäure ist wohl ohne Zweifel das erste Umwandlungsproduct der Kohlensäure und es lässt sich denken, dass aus ihr als zweites und drittes Product Weinsäure und: Aepfelsäure gebildet werden: $2\ C_2\ O_4$ (Kohlensäure) minus $O_2 + 2HO = C_4H_2O_8$ (Oxalsäure) ferner $C_8H_6O_{12}$ (Weinsäure) — $O_2 = C_8H_6O_{10}$ (Aepfelsäure). Wenn man in 2 Aeq. wasserfreier Oxalsäure, 2 Aeq. Sauerstoff vertreten denkt durch 2 Aeq. Wasserstoff, so erhält man 1 Aeq. wasserfreie Aepfelsäure:

„2 Aeq. Oxalsäure $C_4 \left.\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}\right\} O_2 = C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ = 1 Aeq. Aepfelsäure."

„Wenn man sich denkt, dass in 2 Aeq. wasserfreier Oxalsäure 4 Aeq. Sauerstoff vertreten sind durch 4 Aeq. Wasserstoff, so haben wir die Formel des Aldehyds ($C_4H_4O_2$). Man könnte hiernach die Aepfelsäure ansehen als Oxalsäure, welche zur Hälfte in Aldehyd übergegangen ist."

Da der Verf. aus verdünnter Aepfelsäure durch Erwärmen mit Manganhyperoxyd Aldehyd erhielt, so schien ihm die Idee nicht verwerflich, dass sich Aepfelsäure vielleicht direct aus Aldehyd und in Wasser gelöstem Cyan erzeugen lasse. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch liefert ein sehr unerwartetes Resultat:

Bildung von Oxamid.

In etwa 2 Liter mit Cyan gesättigtes Wasser wurde 1 Unze Aldehyd gebracht und die Flüssigkeit an einen kühlen Ort hingestellt. Nach und nach schieden sich, während die Flüssigkeit klar und farblos blieb, weisse Rinden ab, welche aus reinem Oxamid bestanden. Die nämliche Flüssigkeit lieferte beim zweiten und dritten Sättigen mit Cyan neue sehr beträchtliche Mengen von Oxamid. „Das Cyan schien sich ganz und gar in Oxamid durch Verbindung mit Wasser umgesetzt und der Aldehyd ganz ähnlich wie ein Ferment dabei eingewirkt zu haben." E.

Ueber die optischen Eigenschaften der künstlich dargestellten Weinsäure.

Von Dr. Bohn.

Ann. Chem. Pharm. CXIII. 19.

Der Verf. fand, dass die von Prof. v. Liebig künstlich dargestellte Weinsäure ganz dasselbe Verhalten gegen das polarisirte Licht zeigt, wie eine Lösung natürlicher aus Wein oder einem sonstigen Fruchtsaft abgeschiedner Weinsäure. — E.

Ueber Synthese der Salicylsäure.

Von H. Kolbe.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 125.

Der Verf. wurde durch die vor sechs Jahren von Gerland gemachte Beobachtung, dass die Anthranilsäure durch salpetrige Säure in Salicylsäure umgewandelt wird, während die jener isomere Amidobenzoesäure mit dem gleichen Reagens Oxybenzoesäure liefert auf die Vermuthung geführt, dass die Salicylsäure eine der Aetherkohlensäure ähnliche Zusammensetzung habe, nämlich Phenyloxydkohlensäure sei:

$$\text{Aetherkohlensäure} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_4.$$

$$\begin{matrix}\text{Phenyloxydkohlensäure} \\ \text{(Salicylsäure)}\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_4.$$

wofür auch noch die bekannte Zersetzung der Salicylsäure in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure spricht, wenn man sie mit Kalk oder Glaspulver erhitzt.

Der Verf. hat nun in der That in Gemeinschaft mit *Lautemann* gefunden, dass Salicylsäure entsteht, wenn man Kohlensäure in Phenyloxydhydrat leitet, während Natrium sich darin auflöst.

Die beiden Chemiker sind eben damit beschäftigt, nach demselben Verfahren aus dem Kresyloxydhydrat und Thymyloxydhydrat die homologen Säuren $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_4$ und $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13}O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_4$ darzustellen. Sie hoffen in ähnlicher Weise aus Phenyloxydhydrat und Schwefelkohlenstoff die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2S_4 \text{ (Phenylxanthogensäure.)}$$

zu erhalten. E.

Ueber das specifische Gewicht von Dämpfen bei sehr hohen Temperaturen.

Von H. Ste.-Claire Deville und L. Troost.

Compt. rend. XLIX. 239. — Ann. Ch. Pharm. CXIII. 42.

Die Verfasser haben es möglich gemacht, Dampfdichtebestim-

mungen bei Temperaturen auszuführen, welche die bis jetzt bei diesen Versuchen in Anwendung gebrachten weit übersteigen. Sie hatten dabei besonders drei Schwierigkeiten zu überwinden:

1) Die Wahl des Materials der Gefässe.

2) Die Erzielung einer constanten Temperatur während der Dauer eines Versuchs.

3) Die Bestimmung dieser Temperatur.

Die erste Schwierigkeit beseitigten sie, indem sie statt der bisher üblichen Ballons von Glas solche von Porcellan von 280C.C. Inhalt anwandten, die in einen engen Hals ausliefen. Nach vollständiger Verdampfung der zu untersuchenden Körper wird ein in den Hals des Ballons eingeschliffener Cylinder von 1—2^{mm} Durchmesser eingesetzt und vor dem Knallgasgebläse mit dem Halsrand zusammengeschmolzen.

Zur Erzielung einer constanten Temperatur bedienten sie sich desselben Apparates, den sie schon früher[1]) zur Bestimmung verschiedener Dampfdichten angewandt haben. Es ist dies ein eiserner Cylinder, welcher aus einer Quecksilberflasche durch Absägen des Halses dargestellt wird. In dem Innern dieses Cylinders befinden sich zwei mit Löchern versehene Ringe, zwischen welchen der Porcellanballon, etwa 6—8 Centim. hoch über dem Boden des Cylinders festgehalten wird. Kleine cylindrisch gebogene Bleche im Innern dienen dazu noch besondere Dampfschichten zu bilden, welche sowohl allen Einfluss der äusseren Wärmequellen als auch die der umgebenden Luft abhalten. Der Apparat ist mit einer Platte von Gusseisen verschlossen die zwei Durchbohrungen hat, deren eine den Hals des Ballons durchlässt und deren andere dazu dient, ein Luftthermometer aufzunehmen, welches jedoch nur bestimmt ist zu sehen, ob die Temperatur im Innern des Bades constant bleibt. Nahe am obern Rande des Cylinders, etwa 8 Centim. über der Stelle, wo der Ballon sich zum Hals verengt, ist ein 2 Centim. weites eisernes Rohr eingeschraubt, welches dazu dient, die sich entwickelnden Dämpfe abzuleiten.

---

1) Ueber die Dampfdichte einiger unorganischer Verbindungen, von H. St. Claire Deville und L. Troost. — Compt rend. XLV. 821. — Ann. Ch. Pharm. CV. 213.

Zur Erzeugung der constanten Temperatur wandten die Verf. bei ihren jetzigen Versuchen Cadmium und Zink an[1]). Ersteres siedet bei 860° und letzteres bei 1040°. Diese Temperaturen wurden durch die Ausdehnung des Joddampfes bestimmt. Derselbe wurde der Luft vorgezogen, weil er 9mal schwerer ist, die Wägungsfehler also nicht so bedeutend auf die Rechnung influiren. Die Bestimmung der Temperatur bei den einzelnen Versuchen haben die Verfasser ganz vermieden, indem sie nach einander Joddampf und den Dampf der zu untersuchenden Substanz in demselben Gefäss und mit denselben Apparaten bestimmten, und so das Verhältniss des zu untersuchenden Dampfes zu dem sehr genau bestimmten Joddampf fanden; sie berechneten dann die Temperatur aus der scheinbaren Ausdehnung des Joddampfes[2]).

Nach dieser kurzen Beschreibung der angewandten Methode geben die Verf. die Resultate ihrer Versuche, indem sie noch bemerken, dass man das spec. Gewicht eines Dampfes erst dann als festgestellt betrachten kann, wenn man es bei einer höheren Temperatur bestimmt hat, als die ist, von der an er sich wie ein Gas ausdehnt, d. h. den Ausdehnungscoefficienten 0,00367 hat. Bestimmt wurden:

1) Schwefel. Bei 860° fanden die Verf. das spec. Gewicht seines Dampfes = 2,2, ebenso fanden sie es bei 1040°. Es ist durch diese Versuche also die Anomalie aufgehoben, welche durch die früheren Bestimmungen des Schwefeldampfes, (6,56—6,9) sich gegen die allgemeine Regel gezeigt hatte.

2) Selen. Das spec. Gewicht des Selendampfes ist bei 860° = 8,2, bei 1040°=6,97, so dass man erst bei höheren Temperaturen das wahre Gewicht finden kann; wahrscheinlich findet man dann dasselbe = 5,44. wie es die Theorie erfordert. Die Verfasser sind mit der Construction von Apparaten beschäftigt, welche die Bestimmung bei sehr hohen Temperaturen gestatten werden.

---

1) Bei ihren früheren Versuchen, sowie auch bei Bestimmung der in diesem Aufsatz veröffentlichten Zahlen für die Dampfdichte des Jod- und Bromaluminium wandten die Verf. Quecksilber, (welches bei 350°) und Schwefel, (welcher bei 440° siedet) an.

2) Das Volum der Porzellangefässe nimmt, wie die Verf. fanden, auch bei den höchsten Temperaturen kaum merklich zu.

3) Phosphor. Das spec. Gewicht des Phosphordampfes ist bei 1040° = 4,5 gefunden, der Rechnung nach sollte er 4,4 sein[1]).

4) Cadmium. Das spec. Gewicht des Cadmiumdampfes fanden die Verf bei 1040° = 3,94. Nimmt man eine Condensation auf 2 Vol. an, so ergibt die Rechnung 3,87.

5) Chlorammonium. Bei 1040° fanden die Verf. das spec. Gewicht des Dampfes = 1,01; wenn man eine Condensation auf 8 Vol. annimmt, erhält man 0,92.

6) Bromaluminium. Gefunden 18,62; berechnet bei einer Condensation auf 2 Vol. = 18,51.

7) Jodaluminium. Gefunden 27,0; berechnet für eine Condensation auf 2 Vol. = 27,8.

Die spec. Gewichte der Dämpfe von Brom- und Jodaluminium wurden durch Versuche gefunden, die im Dampf von siedenden Schwefel angestellt wurden. Das Jodaluminium scheint in Dampfform in Jod- und Aluminium zu zerfallen. Es schmilzt bei 125° und siedet bei 350°. Der Dampf entzündet sich alsdann an der Luft durch einen brennenden Körper, und gibt Thonerde und Jod. Mit Sauerstoff gemengt explodirt er durch einen elektrischen Funken oder durch eine Flamme entzündet. Es ist klar, sagen die Verf. zum Schluss, dass die Elemente des Jodaluminiums hier in den besondern Zustand übergegangen sind, der für jeden zusammengesetzten Körper eintritt, wenn man die Temperatur hinreichend erhöht, und welchen der eine von ihnen das Zerfallen der chemischen Verbindungen in der Wärme genannt hat.

---

1) Wenn man mit P 1 Atom Phosphor gerade so wie mit N 1 Atom Stickstoff (= 14) bezeichnet, so müsste das spec. Gew. des Phosphordampfes = 2,2 sein, oder wenn man den Wasserstoff als spec. Gewichtseinheit annimmt, = 2,2. 14.45 = 31.79. Die Verf. haben aber 4,5 gefunden, und es wäre somit das Gewicht von 1 Vol. Phosphordampf verglichen mit 1 Vol. Wasserstoff = 4,5. 14,45 = 65.025. Ist 1 Volum H = 1 At., so wäre 1 Vol. P oder 1 Atom = 65.025 und das Molecül P doppelt so gross. Entweder findet hier eine Anomalie statt oder das spec. Gewicht des Phosphordampfs ist noch nicht bei hinreichend hoher Temperatur bestimmt. D. Red.

Die Silberprobirmethode. Chemisch untersucht von G. J. Mulder, Professor der Chemie an der Universität zu Utrecht. Aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Chr. Grimm. Leipzig 1859 bei J. J. Weber. 8. 328 Seiten.

Die vorliegende Schrift beschäftigt sich mit einer Specialität der chemischen Analyse, welche der Titel bezeichnet. Sie ist im Ganzen und Grossen auf die vorhandenen Arbeiten von Gay-Lussac basirt und hat die äusserste Vervollkommung dieser Analyse zu ihrem Zwecke. Der Verfasser hat mit vollkommenem Erfolg gezeigt, eine wie grosse Nachlese selbst ein so gründlicher Arbeiter wie Gay-Lussac in diesem Felde noch gelassen hat. Mulder hat alle dabei vorkommenden chemischen Beziehungen, Stoffe und Operationen mit der grössten Schärfe untersucht, und seine Resultate in sehr klarer verständlicher Darstellung niedergelegt. So zerfällt denn die Schrift in zwei grosse Abtheilungen, von denen die erste den theoretischen Theil und die dabei vorkommenden Zersetzungen, Aequivalente, oder wie der Verf. es richtig nennt, die chemische Untersuchung, die zweite den praktischen Theil, die Ausführung und Methode enthält. Es ist dies der ganz richtige Weg der exacten Naturforschung.

Zunächst behandelt der Verfasser die Erscheinung der Färbung des Chlorsilbers durch das Licht, und findet, wie das auch allgemein angenommen war, dass dies auf einem Austreten von Chlor beruht. Während nach Rose's Vorgang die Färbung des Chlorsilbers durch das Licht als das Gewicht des Chlorsilbers nicht alterirend angesehen wird, fand der Verfasser, dass von 1 Grm. Silber in Chlorsilber verwandelt so viel Chlor ausgeschieden wurde, dass es 6,25 Milligramm Silber entsprach, also eine wirklich wägbare Menge ausmacht, und er zieht daraus den Schluss, dass man bei der Silberprobe grundsätzlich das Licht ausschliessen müsse.

Im dritten Kapitel behandelt der Verf. den neutralen Punkt der Zersetzung und hierbei hat er eine Beobachtung gemacht, von der es wunderbar ist, dass sie Gay-Lussac und den Vielen, die sich berufsmässig mit dieser Analyse befassen, übersehen haben.

Hat man aus dem vom Verf. angewandten Tropfapparat mit verdünnter Kochsalzlösung eine Quantität Silber so ausgefällt, dass der

letzte Tropfen noch eine Trübung gab, der folgende aber keine Trübung geben würde, was man aus Erfahrung zu beurtheilen hat, so gibt nun diese Flüssigkeit mit Zehentsilberlösung eine Trübung, die zwar etwas langsamer auftritt, als die durch Kochsalz bewirkte, allein deutlich wahrzunehmen ist. Fährt man damit fort, so lange eine Trübung entsteht, so findet man, dass ungefähr 20 Tropfen, die 1 CC. ausmachen, dazu nothwendig sind, bis keine Trübung mehr entsteht. Die nun so mit Silber ausgefällte Flüssigkeit gibt wieder mit Zehentkochsalzlösung einen Niederschlag und von dieser sind auch wieder 20 Tropfen nothwendig. Da nun die Flüssigkeit in ihr erstes Stadium getreten ist, so gibt wieder Zehentsilberlösung einen Niederschlag u. s. f., so dass man auf diesem Wege nie zu Ende kommt. Man ersieht daraus, dass das Rückmessen eines kleinen Ueberschusses von Kochsalzlösung durch Zehentsilberlösung, welches Gay-Lussac empfiehlt und beschreibt, auf einer Täuschung beruht, da die Flüssigkeit offenbar zu einer gewissen Zeit eine solche Zusammensetzung haben muss, dass sie sowohl mit Silber- als Kochsalzlösung zugleich, in besondern Gefässen, eine Trübung erzeugen kann. Die Ursache dieser Erscheinung findet der Verf. in der Löslichkeit des Chlorsilbers in dem gebildeten salpetersauren Natron. Als er eine dreifache Menge Silber (3 Grm.) mit denselben Flüssigkeiten ausfällte, brauchte er auch die dreifache Anzahl Tropfen, nämlich 60, vorwärts und rückwärts, so dass man hier deutlich eine mit der Menge des Lösungsmittels im Zusammenhang stehende Lösung im Berthollot'schen Sinne vor sich hat. Setzte man nur die Hälfte der zur vollständigen Erreichung einer Gränze nöthigen Anzahl Tropfen hinzu, also im letzten Falle 30 statt 60, so erhielt man eine Flüssigkeit, die mit Zehentsilber- und Kochsalzlösung gleich starke Fällungen gab. Diesen Punkt nennt der Verf. den neutralen und er ist darüber nicht im Zweifel, dass die Lösung, welche das erwähnte Verhalten zeigt, salpetersaures Silber und Kochsalz gleichzeitig nebeneinander enthält. Es bleibt nun freilich unentschieden, ob hier eine chemische Verbindung von Chlorsilber und salpetersaurem Natron, oder von Kochsalz und salpetersaurem Silber anzunehmen sei. Jedenfalls sind die Verwandschaftskräfte, wodurch diese Verbindung zusammengehalten wird, so schwach, dass aus einer und derselben klaren Flüssigkeit durch Kochsalz das Silber und

durch Silber das Kochsalz niedergeschlagen wird. Fällt man zw
verschiedene Mengen derselben auf den neutralen Punkt gebrachte
Flüssigkeit einerseits mit Zehentsilberlösung, andererseits mit Zehen
kochsalzlösung, so erhält man zwei Flüssigkeiten von denen die erst
salpetersaures Natron und salpetersaures Silberoxyd, die zweite sa
petersaures Natron und Kochsalz enthält, während die Flüssigke
vorher salpetersaures Natron, salpetersaures Silber und Kochsalz en
hielt. Auch schliesst nun der Verf. daraus, dass, wenn man bei
Probiren des Silbers so lange Kochsalz zu der Lösung setzt, bis di
äusserste Gränze eines wahrnehmbaren Niederschlages erreicht is
man mehr Kochsalz hinzugibt, als das Silber dem Aequivalente nac
verlangt. Dieser Fehler wird allerdings dadurch eliminirt, dass ma
bei der Titerstellung dasselbe Verfahren anwendet. Der Verf. gel
nun darauf über die Löslichkeit des Chlorsilbers im salpetersaure
Natron zu bestimmen und findet aus den Reactionen selbst, dass sic
1,33 Milligramm Chlorsilber in den verbrauchten 100 CC. Kochsal
lösung, welche 0,541 Grm. Kochsalz enthalten, und woraus 0,787 Grm
salpetersaures Natron entstehen, lösen, oder mit andern Worten, das
1 Thl. Chlorsilber sich in 592 Theilen salpetersauren Natrons lös
Wenn er zu einer normalen Silberprobe noch 2 Grm. salpetersaure
Natron zusetzte, so brauchte er jedesmal 38 Tropfen Zehentkochsal
lösung und Zehentsilberlösung, um die vollständige Ausfällung zu be
wirken, während er ohne den Zusatz des salpetersauren Natrons nu
22 Tropfen gebrauchte. Es ergibt dies eine Löslichkeit von 1 Th
Chlorsilber in 1103 Theilen salpetersauren Natrons. Setzte er nu
mehr Wasser zu, so wurde durch 100 CC. dest. Wasser die Löslich
keit so vermehrt, dass er 5 Tropfen Zehentkochsalzlösung mehr ge
brauchte, als ohne den Zusatz von dest. Wasser, so dass die ganz
Löslichkeit eine gemischte Funktion aus der Wirkung des salpeter
sauren Natrons und des Wassers gleichzeitig ist. Alles was von de
Löslichkeit des Chlorsilbers gesagt wurde, hört auf richtig zu sein
wenn dasselbe durch das Licht eine Veränderung erlitten hat. Da
violett gewordene Chlorsilber ist weit weniger löslich als das weisse
und der Verf. spricht die Ansicht aus, dass das vollständig durch da
Licht zersetzte Chlorsilber in salpetersaurem Natron unlöslich ist.

Endlich übt auch die Temperatur einen Einfluss auf die Löslich

keit des Chlorsilbers aus, und zwar einen erhöhenden und der Verf. kommt am Ende dieses allerdings sehr interessanten, aber auch etwas breitgehaltenen Capitels zu dem Schlusse, dass die Silberprobirmethode auf nassem Wege Fehlerquellen in sich schliesse, die 1) mit der Menge des vorhandenen salpetersauren Natrons 2) mit der Menge des Wassers und 3) mit der Temperatur im Zusammenhange stehen.

Die ersten beiden Fehlerquellen sollen dadurch unschädlich gemacht werden, dass man nicht von 1000 Milligramm Legirung, sondern von 1000 Milligramm Silber in der Legirung ausgeht, wodurch immer dieselbe Menge salpetersaures Natron ensteht, und auch gleichviel Wasser gegenwärtig ist. Es ist jedoch nicht einzusehen, dass dies aus dem angeführten Grunde nothwendig sei, da die Löslichkeit des Chlorsilbers der Menge des gebildeten salpetersauren Natrons proportional ist, und diese Menge der Silbermenge proportional ist, so dass also jede beliebige Menge Silber mit proportionalen Mengen Kochsalzlösung gefällt wird. Eine Temperaturerhöhung soll aus dem 3. Grunde nicht statt finden, oder wenn sie zum Abklären nothwendig war, wieder vor Vollendung des Versuchs beseitigt werden. Ferner fand er, dass die Nitrate der meisten Metalloxyde keine erhöhte Lösung des Chlorsilbers provociren.

Das vierte Capitel soll von dem Verhalten des Chlorsilbers gegen Wasser und Säuren handeln, allein in Wirklichkeit kommt die Rede wieder auf die Wirkung des salpetersauren Natrons und wiederholt vieles, was im vorigen Capitel schon mehremal gesagt ist und auch wirklich dahin gehörte.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser wurde durch die Gränze der sichtbaren Fällung bestimmt. Wenn man zu 100 CC. dest. Wassers 1 Tropfen Zehentsilberlösung und 1 Tropfen Zehentkochsalzlösung setzt, so beobachtet man keine Veränderung. Es lässt sich also 1 Zweimilliontel Silber nicht auf diesem Wege nachweisen. Dagegen wird 1 Milliontel durch eine milchige Trübung angezeigt.

Fällt man $\frac{1}{100000}$ Silber mit einer äquivalenten Menge Kochsalzlösung, so entsteht eine Trübung, die durch Erhitzen bis 75° C. wieder verschwindet, beim Erkalten aber wieder eintritt, setzt man aber die bei einer Silberprobe sich bildende Menge von salpetersaurem Natron zu, so trübt sich die durch Erhitzen geklärte Flüssigkeit beim

Erkalten nicht wieder, sondern das Chlorsilber bleibt vollkommen in Lösung.

Reines ausgewaschenes Chlorsilber mit destillirtem Wasser längere Zeit in Berührung gelassen gibt eine Flüssigkeit, die mit Zehentsilberlösung einen deutlichen Niederschlag erzeugt, dagegen mit Kochsalzlösung nicht mit Sicherheit zu erkennen ist. Erhitzte man das Gemenge zu 75° C., so gab die klare überstehende Flüssigkeit in zwei Gläser vertheilt mit Silberlösung einen sehr starken, mit Kochsalzlösung einen entschieden geringern Niederschlag. Nach dem Abkühlen war die erste Flüssigkeit weit trüber als die letzte. Es folgt daraus, dass von reinem Wasser Chlorsilber zum Theil gelöst, zum Theil zersetzt wird, weil sich in der Flüssigkeit eine das Silber überwiegende Menge Chlor befindet.

Der Verf. ist der Ansicht, dass daraus noch nicht bewiesen sei, dass das Chlorsilber als solches in Wasser löslich sei, indem er annimmt, dass durch die Zersetzung in metallisches Silber und Chlorwasserstoffsäure, bei gleichzeitiger Zersetzung von etwas Wasser, letztere lösend auf das Chlorsilber wirke und die erwähnte Erscheinung hervorbringe. Es würde daraus für die Silberprobe folgen, dass man Erwärmung des Niederschlags in der Flüssigkeit nicht anwenden dürfe, weil 1) in erhöhter Temperatur das salpetersaure Natron eine grössere Menge Chlorsilber löst und weil 2) aus dem Chlorsilber Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden wird, die eine fernere Menge Silber fällt. Die Wirkung beider Fehlerquellen ist glücklicherweise ganz entgegengesetzt, nämlich die erste würde mehr Kochsalzlösung verlangen, also den Silbergehalt grösser erscheinen lassen, als er in der That ist, die zweite würde eine kleinere Menge Kochsalzlösung bedingen, weil die freigewordene Chlorwasserstoffsäure selbst etwas Silber niederschlägt.

Es wird nun die Frage behandelt, ob die Fällung des Silbers mit Chlorwasserstoffsäure nicht etwa Vorzüge gegen jene mit Kochsalzlösung darböte, ein Gegenstand der eigentlich auch in das vorige Capitel gehört hätte. Da hier freie Salpetersäure, statt salpetersauren Natrons entsteht, so würden die Löslichkeitserscheinungen des Chlorsilbers auch hier auf Salpetersäure zu beziehen sein. Der Verf. fand, dass die neutrale Mittelgränze, wo die Flüssigkeit mit beiden Reagentien Trübungen gibt, etwas schmäler als bei Kochsalzlösung sei (wie

6 zu 7), so dass keine Veranlassung vorhanden ist, das bequeme Kochsalz zu verlassen, welches durch eine einfache Wägung eine sehr nahe richtige Normallösung gibt. Auch wird hier (S. 90) noch die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure mit Chlorsilber besprochen. In gewöhnlicher Temperatur lässt sich eine solche nicht wahrnehmen, dagegen bei der Destillation geht Salzsäure über und schwefelsaures Silberoxyd findet sich im Rückstand. Auf S. 91 bejaht und läugnet der Verf. in einem Athemzuge die Wirkung der Schwefelsäure auf Chlorsilber bei der gewöhnlichen Temperatur. Bei keinem Capitel des interessanten Werkchens tritt uns eine gewisse Geschwätzigkeit des Verf. so unangenehm entgegen, als bei dem vorliegenden, so dass man die grösste Mühe hat, den eigentlichen Gedanken des Verfassers klar aufzufassen und aus vielem Beiwerk herauszuheben. Bei dem vielen Reden ist es denn auch unvermeidlich, dass nicht das bereits Gesagte noch einmal gesagt wurde, zuweilen sogar in etwas anderer Form und abweichendem Sinne. Auch dürfte eine im Einzelnen bessere logische Anordnung bei einer neuen Auflage zu empfehlen sein. So finden wir von einer Wirkung der Salpetersäure auf das Chlorsilber hier gar keine Erwähnung, obgleich alle Beispiele mit Salpetersäure ausgeführt wurden, während die Schwefelsäure, mit der keine Probe gemacht wurde, näher besprochen ist. Die Untersuchung der Wirkung der Salpetersäure findet sich jedoch auf S. 22 besprochen und S. 281 genauer behandelt, während sie eigentlich in das vorliegende Capitel seiner Aufschrift nach gehört.

Das fünfte Capitel handelt von dem Ende der Analyse und läuft parallel dem 4. Capitel der 2. Abtheilung auf S. 315.

Es gibt drei Methoden, bei dem Probiren zum Schlusspunkte zu kommen:

1) Man setzt so lange Zehntelkochsalzlösung hinzu, als man noch eine Spur eines Niederschlags bemerkt. Dieser Niederschlag muss äusserst schwach sein und nach Verlauf einiger Zeit eine eigenthümliche Gestalt annehmen, so dass man aus Erfahrung weiss, dass es der letzte ist. Man nennt ihn den bestätigenden Niederschlag oder die Schlussreaction. Sobald derselbe erscheint, addirt man die Anzahl der verbrauchten CC. der normalen und Zehntelkochsalzlösung und erfährt damit die Menge des Kochsalzes resp. des Silbers.

2) Oder man setzt wiederholt so lange Zehntelkochsalzlösung zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht die letzte Quantität (Tropfen) ganz ab, und rechnet von der vorletzten die Hälfte. Dies gibt leicht Veranlassung zu Irrthümern.

3) Man sucht den neutralen Punkt wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz und Silberlösung gleichstarke Niederschläge hervorgebracht werden. Der Verf. sucht nun auf theoretischem Wege zu ermitteln, welche Methode das absolut richtige Resultat gebe. Es will jedoch scheinen, dass diese Untersuchung nur dann zu einem Ziele führen könnte, wenn die Normalkochsalzlösung nur nach dem Atomgewichte dargestellt wäre. Wenn jedoch der Verf. an allen Stellen darauf besteht, dass die Normalkochsalzlösung auf 1 Grm. chemisch reines Silber geprüft werde, so mussten alle drei Methoden dasselbe Resultat geben, vorausgesetzt, dass die Titrestellung nach derselben Methode ausgeführt worden wäre. Bei Methode 1 und 2 stellt der Verf. auf, dass mehr Kochsalz verbraucht worden, als zur Bildung von Chlorsilber nothwendig sei, und dass die Methode 3 vom chemischen Gesichtspunkte die allein richtige sei. Da aber auch bei der Titrestellung nach 1 und 2 in gleicher Art mehr Kochsalzlösung verbraucht worden ist, so lässt sich nicht einsehen, wie daraus eine Unsicherheit des Resultats entstehen könne. Dass nach den Methoden 1 und 3 etwas verschiedene Resultate erhalten werden, wenn man mit derselben Flüssigkeit und nach einer Titrestellung arbeite, geht aus den S. 105 mitgetheilten Resultaten hervor, und ist auch an sich klar, wenn die Lösungsverhältnisse des Chlorsilbers die vom Verf. ermittelten sind. Diese Zahlen beweisen aber nichts, da gerade die Titrestellung das Mittel ist, sich gegen diese kleinen Unregelmässigkeiten der Affinitäten zu schützen.

Der neutrale Punkt liegt in der Mitte zwischen den äussersten Gränzen der Fällbarkeit, sei es durch Kochsalz- oder Silberlösung, sowohl bei niedern als höhern Temperaturen. Es liege also in der Aufsuchung des neutralen Punktes ein Mittel sich gegen die Einflüsse der Temperatur zu schützen. Schlägt man nun mit Kochsalz bis an die äusserste Gränze der Fällbarkeit nieder, und titrirt man nun mit Silberlösung bis zu demselben Punkte zurück, so braucht man nur die Menge der Silberlösung durch 2 zu dividiren, um den neutralen

Punkt zu erhalten, aber auch hier wieder vorausgesetzt, dass man in gleicher Art den Titre genommen habe. Der bestimmt mitgetheilten Thatsache, dass man in einer bis zur äussersten Gränze ausgefällten Flüssigkeit rückwärts mit 20 bis 22 Tropfen Zehentsilberlösung Niederschläge oder Trübungen erhalte, will ich durch eine entgegengesetzte Behauptung nicht entgegentreten, nur kann ich nicht hinzufügen, dass ich dies durch eigene Beobachtung bestätigt gefunden habe. Der Verf. muss mit einer besondern Schärfe der Sinne begabt sein; und wenn ich bei der angestrengtesten Beobachtung keine deutliche Wahrnehmung habe, so kann ich mich durch keine Autorität bewogen finden, sie ohne Weiteres anzunehmen. Es muss aber auch Gay-Lussac, Pelouze und anderen ebenso gegangen sein, die bei der Beschreibung der Operation des Zurücktitrirens niemals gefunden haben, dass dies in dem angeführten Grade statt fand. Allerdings arbeiten dieselben mit 1 CC. = 20 Tropfen Zehentlösung, aber wohl aus keinem andern Grunde, als weil sie bei 1 Tropfen dieser verdünnten Lösungen keine deutliche Wahrnehmung hatten. Es wäre demnach von andern Seiten Bestätigung der Thatsachen und ihrer Brauchbarkeit zu erwarten. Ob die Silberanalyse dadurch an praktischer Brauchbarkeit gewonnen habe, dass man mit 20 bis 40 Tropfen, von denen jeder eine Schüttelung und Abklärung nothwendig macht, vorgeht, muss durch eine wirkliche Anwendung in Controllbureaus ermittelt werden.

Am Schlusse des Capitels kommt der Verf. endlich zu dem klar ausgesprochenen Satze, dass man alle Proben in Wasser von gewöhnlicher Temperatur abkühlen und auf dieser constanten Temperatur erhalten müsse, ein Schluss, der richtiger bei Untersuchung der störenden Einflüsse und wo überhaupt von der Wirkung der Wärme die Rede war, hätte angebracht werden können.

Mit Recht verwirft der Verf. das Zurücktitriren mit Silberlösung, indem sonst die eine Analyse mit Kochsalz, die andere mit Silber beendigt wird. Statt dessen empfiehlt er ganz passend einen Zusatz von 2 CC. Zehentsilberlösung, und dann wieder vorwärts schreitend mit Kochsalzlösung die Analyse zu beendigen.

Im 8. Capitel behandelt der Verf. den Einfluss der Temperatur auf die Normallösung. Nachdem er die von Gay-Lussac gegebene Correctionstabelle ihrer Gestalt wegen bezweifelt, stellt er nach den Versu-

chen über die Ausdehnung des Wassers von Kopp, Despretz, Pierre und Frankenheim und eignen auf S. 134 eine theoretische Correctionstabelle auf, deren Gebrauch er aber sogleich verbietet, weil dabei keine Rücksicht auf die bei den verschiedenen Temperaturen ungleiche Adhäsion (Synnaphie nach Frankenheim) der Flüssigkeit an das Glas genommen ist, und so kommt er zur praktischen Ermittelung einer eignen Tabelle ganz nach dem Verfahren von Gay-Lussac, in dem er die bei verschiedenen Temperaturen ausgeflossenen Mengen wägt. Diese Tabelle ist schliesslich auf S. 139 mitgetheilt, und fasst die einzelnen Centesimalgrade von + 5 bis + 25° C. Es geht daraus hervor, dass die ursprüngliche Gay-Lussac'sche Tabelle in den Angaben unter 15° C. grosse Fehler enthielt, dagegen über 15° C. ziemlich mit der Tabelle des Verf. parallel läuft; ferner ergibt sich, dass die praktische Tabelle abweicht von der aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten abgeleiteten theoretischen, dass also in der That die Adhäsion an den Wandungen mit der Temperatur sich ändert. Dies ist auch wohl einleuchtend, indem die Adhäsion auch von der Consistenz der Flüssigkeit abhängt, und die Beweglichkeit dieser durch Wärme bekanntlich vermehrt wird. Aber auch diese Tabelle wagt der Verf. nicht anders als „mit grosser Vorsicht und Zurückhaltung“ zu empfehlen, da er bezweifelt, ob jede Sorte Glas dieselbe Adhäsion bei derselben Temperatur ausübe. So lange man überhaupt misst, werden solche kleine Differenzen vorkommen. Wenn Glas vollkommen rein ist, dass es überall benetzt wird, so muss man voraussetzen, dass die Adhäsion des Wassers daran immer dieselbe sei; denn die grössere Adhäsion des Wassers an das Glas als an sich selbst macht, dass das Glas benetzt wird, und die Dicke der Wasserschicht hängt von der Cohäsion des Wassers in sich selbst ab. Mit Anwendung dieser Correctionstabelle hat der Verf. 5 mal 1 Grm. Silber mit Normalkochsalzlösung von 5 zu 5° C. verschiedenen Temperaturen gefällt und bestimmt. Von den Resultaten sind bei dreien die Differenzen vollkommen durch die Tabelle ausgeglichen und bei zweien ist nur eine Differenz von ± 0,00015 oder $\frac{1}{10000}$ geblieben, während der Verf. darauf hinausgeht eine Genauigkeit von $\frac{1}{20000}$ zu erreichen. Unter dem Capitel Controle sagt der Verf., dass als Controle bei dem Probiren des Silbers jenes 1 Grm. chemisch reines Silber dient, wel-

ches auf dieselbe Weise behandelt wird, wie das zu untersuchende Silber und zwar zu derselben Zeit und unter denselben Einflüssen. Zwei Seiten weiter sagt er: Gay-Lussac versteht unter Controle etwas Anderes. Bei ihm bedeutet Controle jenes 1 Grm. Feinsilber, welches zur Bestimmung der Stärke der Normallösung dient. Ich kann den Unterschied beider Ansichten nicht herausfinden, als dass der Verf. die Controle weit öfter zu wiederholen räth.

Das zehnte Capitel handelt von den fremden Metallen in den Silberlegirungen und es sind darin zwei heterogene Stoffe untergebracht, die nach der angenommenen Art der Abtheilungen wohl in zwei Capitel gehört hätten. Es sind dies die Liquation und die analytischen Methoden zur Trennung verschiedener Metalle. Die Liquation ist nicht mit jenen freien Ueberblick behandelt, welche der Verf. in anderen Capitel so ausgezeichnet bewährt hat. Unter Liquation versteht er die ungleichartige Beschaffenheit gegossener Silberlegirungen an verschiedenen Stellen. Hier ist die Begriffsbestimmung und die Bezeichnung gleich mangelhaft. Wenn gegossene Verbindungen mehrerer Metalle erstarren, so finden dabei, nach dem Erstarrungspunkt räumliche Absonderungen der Bestandtheile statt, und insofern ist die Schmelzung, welches eigentlich Liquation bezeichnet, die letzte Ursache der Erscheinung, dagegen kann Schmelzung nicht die Erscheinung selbst bezeichnen, sondern es müsste der Begriff der Trennung, der Scheidung darin enthalten sein. Das brillanteste Beispiel von Liquation gibt das silberhaltige Blei, welches bei einem gewissen Verhältniss leichter schmelzbar ist als reines Blei. Es erstarrt also das reine Blei, und das silberhaltige steckt noch geschmolzen zwischen dem schwammartig erstarrten reinen Blei. Bekanntlich gründet sich hierauf das Pattinson'sche Verfahren zur Trennung von Silber und Blei. Die Liquation wird um so stärker sein, je langsamer die Legirung erkaltet, und um so weniger hervortreten, je plötzlicher das Geschmelze zum Erstarren gebracht wird. Demnach werden grosse Lingots, welche in Sandformen erstarren, und so getrennt erscheinen, als dünne Eingüsse in Metallformen, und da der Wärmeverlust aussen stattfindet, so wird die Zusammensetzung der äusseren Schichten die schwerer schmelzbare Legirung vorstellen. Diese Trennung findet nicht nur bei niedrigem Silbergehalte statt, sondern sogar hinauf bis zu Silber

von 997 Tausendtheilen Feingehalt. Hier zeigten die oberen Th
des Silberbarrens 996,89, die unteren dagegen 996,65. Es ist a
bei dieser Mischung die an Kupfer reichere Legirung schwerer schm
bar. Es werden nun hier die von Levol ermittelten Thatsachen a
geführt. Daraus ergibt sich die merkwürdige Erfahrung, dass nur e
Silberlegirung von 718,93 Feingehalt, welche einer Zusammensetzu
von 3 Aeq. Silber auf 4 Aeq. Kupfer entspricht, keine Scheidung zeig
sondern an allen Stellen die gleiche Zusammensetzung hatte, währ
alle andern Legirungen ziemlich starke Trennungen bis zu Differen
von 6 Tausendtheilen zeigten. Aus einer gestreckten Silbersta
wurden 40 einzelne Franken geschnitten und alle einzeln untersu
Sie sollen 900 Tausendtheile Feingehalt haben, schwankten aber z
schen 900,44 und 897,30. Das Mittel aller Analysen gab 898,9.
Differenz zwischen dem obern und untern Ende betrug 3,14 Tause
tel. Bei 2 Silber und 1 Kupfer hat das Centrum den höchsten,
1 Silber auf 2 Kupfer aber den niedrigsten Feingehalt. Es ist
bemerken, dass die Bezeichnung $AgCu_2$ für eine Legirung aus 1 Th
Silber und 2 Theilen Kupfer eine Unrichtigkeit in sich schliesst,
der ich jedoch nicht wissen kann, ob sie nicht durch die Uebersetzu
hinein gerathen ist.

Der Verf. fand selbst in einem holländischen $2^1/_2$ Guldenstü
an verschiedenen Theilen des Randes Unterschiede von 1,5 bis
Tausendtel Silber. Der stärkste Feingehalt liegt in der Richtung
ehemaligen Mittellinie des Zaines, und der geringste senkrecht dar
So hängt aber die Liquation wie ein Damoclesschwert über der g
zen Silberanalyse, und wenn es an sich kein unverdienstliches Best
ben ist, diese Analyse auf's höchste zu verfeinern, so folgt doch d
aus unbedingt, dass ein praktischer Werth dieser äussersten Aus
beitung nicht beigelegt werden kann. Wenn die Differenzen der e
zelnen Stellen des Zaines um 3 bis 6 Tausendtel schwanken, kann
unmöglich darauf ankommen $^1/_{20}$ eines Tausendtel bestimmen zu w
len und ohne den ganzen Zain aufzulösen, dürfte es fast unmögl
sein, dem wahren Gehalte sich bis auf 1 Tausendtel zu nähern.

Der übrige Theil des Capitels umfasst vielerlei Vorsichtsma
regeln bei Gegenwart fremder Metalle ausser Kupfer in der Legiru
Die Methoden sind mit grosser Umsicht geprüft und gewählt.

meisten Metalle, wie Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel stören die Fällungsanalyse gar nicht. Blei wird durch Schwefelsäure entfernt, und das Klarwerden der Flüssigkeit durch Zusatz von Feinsilber, um das Chlorsilber zu vermehren, befördert. Für die Gegenwart von Quecksilber hat der Verf. wieder einen recht schönen Griff gethan. Quecksilber findet sich wohl im Rohsilber aus dem Amalgamationsverfahren.

Schon Gay-Lussac hatte bemerkt, dass bei Gegenwart von Quecksilber sich das Chlorsilber nicht schwärzt, und dass man mehr Kochsalzlösung als zum vorhandenen Silber gebraucht. Man verfiel auf die unrichtige Erklärung, dass Quecksilberchlorür mit gefällt würde, ungeachtet Gay-Lussac deutlich gesagt hatte, dass er das Quecksilber durch Salpetersäure vollkommen oxydirt habe. Die Sache ist jedoch viel einfacher. Das salpetersaure Quecksilberoxyd übt eine bedeutende lösende Kraft auf Chlorsilber aus. Diese ist schon durch Beobachtungen von Wackenroder (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 41, S. 317) und von Liebig (ebendas. Bd. 81, S. 128) festgestellt. Das im salpetersauren Quecksilberoxyd gelöste Chlorsilber wird durch Kochsalzlösung gefällt, indem sich das salpetersaure Quecksilberoxyd mit Kochsalz in Quecksilberchlorid und salpetersaures Natron umsetzt und das Quecksilberchlorid keine merkbare lösende Kraft auf das Chlorsilber ausübt. Es muss also das Silber einmal als Chlorid aus der salpetersauren Lösung, dann aber zum zweitenmale aus seiner Lösung im salpetersauren Quecksilberoxyd gefällt werden, und deshalb eine grössere Menge Kochsalzlösung gebraucht werden. Ausserdem haftet noch ein Theil salpetersaures Quecksilberoxyd durch Flächenanziehung an dem Chlorsilber und mag dadurch die Schwärzung des letzteren durch das Licht hindern. Wäscht man solches Chlorsilber stark mit warmem Wasser aus, so löst sich das Quecksilbersalz und nachher schwärzt sich das Chlorsilber wie früher. Das vorliegende Capitel ist aber auch wieder mit einer grossen Redseligkeit abgehandelt, indem es volle 73 Seiten umfasst. Wir mögen dies wohl diesmal übersehen, da ein wirkliches Resultat darin zum Vorschein gekommen ist, und eine dunkle Stelle der Analyse aufgehellt ist. Hätte der Verf. seine klaren Thatsachen an die Spitze gestellt, so hätte er sich die Mühe, alle früheren falschen Wege zu beleuchten ersparen kön-

nen, indem nichts so schnell einen Irrthum verscheucht, als die klare unverhüllte Wahrheit.

Das elfte Capitel handelt von dem Aequivalent des Silbers und Kochsalzes.

Nach den auf die Untersuchungen von Marignac, Mauméné und Pelouze gegründeten Atomzahlen hat man angenommen, dass auf 1 Grm. Silber in Lösung 0,54141 Grm. Kochsalz zur vollständigen Fällung kommen müsse. Diese Zahl gründet sich zunächst auf 3 Versuche von Pelouze, die er mit auf 3 verschiedene Weisen dargestelltem Kochsalz durch das Titrirverfahren selbst erhalten hat. Der Verf. hat nun diese Zahl nach seiner Methode des neutralen Punktes geprüft und fand statt derselben in 2 Versuchen

a) 0,54217 Grm. Kochsalz,
b) 0,54213 „ „

Er unterzieht Pelouze's Verfahren, mit Silber rückwärts zu titriren einer eingehenden Kritik, und findet, dass Pelouze nothwendig zuviel Silberlösung abgezogen habe, da er den ihm unbekannten neutralen Punkt überschritten, und bis an die Gränze der Fällung vorgegangen sei. Unter der Voraussetzung, dass Pelouze bei 20° C. gearbeitet habe, berechnet er, dass P. 0,6 Milligramm Silber oder 0,325 Milligramme Kochsalz zuviel abgezogen, die also wieder zugesetzt werden müssen. Darnach corrigirt sich die Zahl von Pelouze

auf 0,541735, während Mulder
0,542275 gefunden,

wodurch also die Differenz auf 0,00048 Grm. oder $\frac{1}{1100}$ zu stehen kommt. Gleichwohl hat der Verf. im vorliegenden Werke die Zahl 0,54141 überall angewendet, und räth dagegen in Zukunft die Zahl 0,542 anzuwenden, also für 1 Litre Normalflüssigkeit

5,420 Grm. Kochsalz abzuwägen.

Hiermit schliesst der vorbereitende theoretische Theil und es folgt nun der zweite Abschnitt, welcher die praktische Anwendung oder die Methode enthält. Werfen wir einen Rückblick auf den ersten Abschnitt, so müssen wir dankend anerkennen, dass der Verf. die einzelnen Punkte des Processes mit grosser Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit untersucht hat, und zugleich mit einem anzuerkennenden Erfolg, indem zweifelhafte Theile dieser Analyse in vollkommenes

Licht gesetzt wurden, und jetzt unsere Kenntniss der Vorgänge fast grösser ist, als wir derselben mit praktischen Mitteln nachzukommen im Stande sind. Dr. F. Mohr.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber das Aequivalentgewicht des Mangans und des Nickels.

Von R. Schneider.

Pogg. Ann. CVII. 605 und 616. — Ann. Ch. Pharm. CXIII. 77.

Zur Feststellung der Aequivalentgewichte des Mangans hat Rawack im Laboratorium Schneiders die Quantität Wasser bestimmt, welche man aus reinem Manganoxyduloxyd erhält, wenn es im Wasserstoffstrom zu Manganoxydul reducirt wird. Er erhielt von:

4,149	Grm.	Mn_3O_4	0,330	HO;	daraus	Mn =	27,052
4,649	„	„	0,370	„	„	„ „	27,029
6,8865	„	„	0,5485	„	„	„ „	26,999
7,356	„	„	0,5855	„	„	„ „	27,025
8,9445	„	„	0,7135	„	„	„ „	26,942
11,584	„	„	0,9225	„	„	„ „	27,005

Da nun Hauer[1]) und Dumas[2]) das Aequivalentgewicht des Mangans übereinstimmend mit Berzelius = 27,5 gefunden hatten, so controlirte Schneider die Versuche von Rawack durch Feststellung des Verhältnisses von Kohlenstoff und Mangan in dem neutralen oxalsauren Manganoxydul. Das rein dargestellte Salz war $C_4Mn_2O_8 + 4\,HO$. Dasselbe wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und aus dem gefundenen Wasser und der Kohlensäure die Menge des Mangans und des Kohlenstoffs berechnet. Es ergaben sich folgende Werthe:

		HO.	CO_2.	C.	Mn.		
1,5075 gr.	gaben	0,306	0,7445	0,20305	0,457	Mn =	27,008
2,253 „	„	0,4555	1,1135	0,30368	0,684	„	27,028
3,1935 „	„	0,652	1,5745	0,42941	0,967	„	27,023
5,073 „	„	1,028	2,507	0,68373	1,538	„	27,015

1) Wien. Acad. Ber. XXV. 124.

2) Ann. ch. phys. LV. 129.

Das Mittel aus den Verruchen von Rawack ist 27,0104, aus denen von Schneider ist 27,0168, Schneider nimmt einfach 27 als Aequivalentgewicht des Mangans an.

Die Genauigkeit der früheren Aequivalentgewichtsbestimmungen für Nickel und Kobalt von demselben Verfasser hatte Marignac[1]) in Zweifel gezogen, indem er die angewandten oxalsauren Salze für nicht rein hielt. Der Verf. hat diese Versuche daher für Nickel wiederholt, das Salz durch anhaltendes Auswaschen von der von Marignac darin vermutheten freien Oxalsäure befreit und auf die frühere Weise untersucht. Er fand im Durchschnitt 12,9832§ Kohlenstoff und 31,4076§ Nickel, woraus sich, übereinstimmend mit den früheren Versuchen, das Aequivalentgewicht des Nickels = 29,029 berechnet.

L.

Ueber einen neuen Aether der schwefligen Säure.

Von L. Carius.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 36.

Während sich das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure in reinem Amylalcohol beim Erwärmen sehr reichlich löst und beim Erkalten wieder grösstentheils auskrystallisirt, entwickelt sich beim Kochen der Lösung Chlorwassorstoff. Bei mehrere Tage lang fortgesetztem Kochen erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche ein Gemenge ist von schwefligsaurem Trichlormethylamyd, Amylalkohol, trichlormethylschwefliger Säure in geringer Menge und einem Rückhalt von Chlorwasserstoff. Chloramyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Verf. schied daraus das schweflige Trichlormethylamyl durch Destillation in raschem Kohlensäureresrom und längeres Erwärmen des farblosen Destillats auf 130° ebenfalls im Kohlensäurestrom (zur Entfernung des Amylalhohols). Statt dessen empfiehlt der Verf. als vortheilhafter, das Destillat mit dem doppelten Vol. starken Alkohols zu mischen und den Aether durch ein ebenso grosses Vol. Wasser abzuscheiden und dieses Verfahren noch 3 bis 4mal zu wiederholen, zuletzt mit Wasser zu waschen und mit Chlorcalcium zu trocknen.

---

1) Arch. phys. nat. nouv. pér. I. 373.

Das spec. Gewicht eines noch etwas Amylalkohol enthaltenden Präparats fand der Verf. = 1,104, die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen hinreichend genau mit der Formel $O_2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ CCl_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right.$

Dualistisch C_2Cl_3O, $C_{10}H_{11}O$, $2SO_2$.

	C	H	Cl	S	O
Gefunden	26.96 —	4.21 —	38.99 —	11.59 —	—
Berechnet	26.72 —	4.08 —	39.52 —	11.87 —	17.81.

Der neue Aether zersetzt sich gegen 150° unter Braunfärben und liefert bei höherer Temperatur unter Aufwallen neben Amylalkohol und schwefliger Säure übelriechende Dämpfe und wahrscheinlich Einfach-Chlorkohlenstoff, als Rückstand bleibt viel Kohle. Mit Wasser gekocht findet keine erhebliche Zersetzung statt. Mit alcoholischem Kalihydrat liefert er beim Sieden Amylalkohol, wenig schwefligsaures Salz und trichlormethylschwefligsaures Kalium.

Mit fünffach Chlorphosphor erwärmt entsteht Chloramyl und das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure nach der Gleichung:

$$O_2 \left\{ \begin{matrix} SO \\ CCl_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right. + P.Cl_5 = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} SO \\ C.Cl_3 \end{matrix} \right. + C_5H_{10}Cl. + POCl_3$$

(dualistisch: $\left. \begin{matrix} C_2Cl_3O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix} \right\} 2SO_2 + PCl_5 = C_2Cl_3OSO_2, SOCl + C_{10}H_{11}Cl + PO_2Cl_3$.)

Dieser Aether unterscheidet sich also in dieser Reaction von den bisher untersuchten Aethern der schwefligen Säure, welche mit fünffach Chlorphosphor Chlorthionyl liefern. E.

Ueber Ferrocyanwasserstoff.

Von A. Reimann und L. Carius.

Ann. Chem. Pharm. CXIII. 39.

Die Verf. haben die blaue Verbindung untersucht, welche bekanntlich durch Sauerstoffaufnahme aus der Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht und welche von Posselt ohne nähere Angaben für Berlinerblau erklärt wurde. Sie liessen bei verschiedenen Temperaturen, von denen

95° die geeignetste zu sein schien Sauerstoff auf in Alkohol gelö Säure einwirken. Der blaue Niederschlag, der sich unter Entwi lung von Blausäure bildete, enthielt C20.29. N23.20. Fe36.13 Was 20.46 Proc. Die Verf. stellten dafür die Formel $Cy_{18}Fe_6Fe_8 + 24aq.$ [entsprechend 2 (3 Cfy, 2 Fe_2 + 12 aq.)]. Die Umsetzung des F rocyanwasserstoffs drücken sie in folgender Gleichung aus $(Cy_6H_4)_7 + O_2 = (HCy)_{24} + (H_2O)_2 + Cy_{18}Fe_6Fe_8$ [7 $(CfyH_2)$ $O_2 = 12\ (HCy) + 2HO + 3\ Cfy2Fe_2$]. E.

Ueber die Oxydationsprodukte des Zinnchlorürs und Auflösung einiger Oxyde im Zinnchlorid.

Von Scheurer-Kestner.

Compt. rend. L. Nr. 1.

Das Zinnchlorid wird häufig aus Zinnchlorür durch Zusatz ei Atoms Chlorwasserstoffsäure und Oxydation vermittelst chlorsau Kalis oder Salpetersäure bereitet. Das so gebildete Chlorid ist kein wegs rein; denn im ersten Falle enthält die Flüssigkeit Chlorkali und im zweiten ein krystallisirtes Zinn-Ammoniakdoppelchlorür:

$$8\ SnCl + 9\ ClH + NO^5 = 7\ SnCl^2 + SnCl^2, NH^4Cl + 5\ H$$

Ohne Zusatz von Salzsäure findet keine Ammoniakbildung st bei verdünnten Flüssigkeiten werden ein oder mehrere Salpetersäu atome fixirt; bei concentrirten hingegen tritt einfache Oxydation e

$$6\ SnCl + 2\ NO^5 = 3\ SnCl^2 + 3\ SnO^2 + NO^2.$$

Zugleich krystallisirt aus der Flüssigkeit $SnCl^2 + 3$ aq. u das Zinnoxyd bleibt im überschüssigen Zinnchlorid gelöst.

Das Zinnoxydul löst sich sehr leicht im Zinnchlorid auf. I Anwendung gleicher Atome bildet sich Zinnchlorür und Zinnox wovon letzteres im überschüssigen Zinnchlorid in Lösung bleibt:

$$2\ SnCl^2 + 2\ SnO = 2\ SnCl + SnO^2 + SnCl^2.$$

Das so erhaltene Chlorür enthält, anstatt zwei, vier Atome Wa ser und bildet ein leicht zerfliessliches, schon bei 50 Grad schmelze des Salz.

Wendet man einen Ueberschuss von Zinnoxydul an, so erstarrt die Masse und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält blos Zinnchlorür das mit zwei Wasseratomen krystallisirt, während auf dem Filtrum Zinnoxyd zurückbleibt:

$$SnCl^2 + 2\ SnO = 2\ SnCl + SnO^2.$$

Bei Oxydation des Zinnchlorürs durch Chromsäure wird eine dicke smaragdgrüne Flüssigkeit erhalten, woraus sich $SnCl^2 + 3$ aq. absetzt; die Mutterlauge enthält in Lösung Chromoxyd, Zinnoxyd und Zinnchlorid:

$$6\,(SnCl + 2\ aq.) + 4\ CrO^3 = 3\ SnCl^2 + 3\ SnO^2 + 3\ Cr^2O^3$$

ganz wie bei der neulich von Béchamp beschriebenen Lösung mehrbasiger Oxychlorüre. S.

Die Krystallform des gewöhnlichen Camphers.

Descloizeaux (Compt. rend. XLVIII. 1064. — Ann. Ch. Pharm. CXIII. 128) hat gefunden, dass der Campher nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, nach dem regulären, sondern nach dem hexagonalen System krystallisirt. Sehr langsam entstandene Krystalle erscheinen als hexagonale Tafeln, kurze Prismen mit den Flächen einer hexagonalen Pyramide und basischen Endflächen, die unter 118° 9′ geneigt sind. Circulare Polarisation war nicht wahrzunehmen. L.

Ueber die Trennung der Titansäure und der Zirkonerde vom Eisenoxyd.

A. Stromeyer (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 127) wendet das von Chancel angegebene Verfahren, Thonerde und Eisenoxyd durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron zu trennen auch an, um Titansäure und Zirkonerde von Eisenoxyd zu trennen. Die von ihm angestellten Versuche geben sehr gut stimmende Zahlen. L.

Ueber das Rautenöl.

W. Hallwachs (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 107) hat über-

einstimmend mit *Williams*[1]) die Zusammensetzung des reinen tenöls der Formel $C_{22}H_{22}O_2$ entsprechend gefunden und lässt hin gestellt sein, ob es ein Aldehyd oder Keton ist.

Neues Verfahren zur Darstellung gewisser gechlorter stanzen aus der Benzolreihe.

Um Chlor auf Benzol, Toluot und deren Homologe ein zu lassen, erhitzt *A. Church* (Chem. New. Dec. 10. 59) zu chromsaures Kali und Salzsäure in einem Kolben bis eine Chlorentwicklung beginnt, und giesst dann den betreffenden K wasserstoff auf die Oberfläche der Mischung. Die Einwirkung sehr rasch vor sich. Ein aufwärts gerichtetes Kühlrohr die Vermeidung von Substanzverlust.

Magnetisches Eisenoxyd.

Magnetisches schwarzes Eisenoxyduloxyd liefert nach *K* (Chem. New. Dec. 10. 59) beim Calciniren an der Luft ein el magnetisches Eisenoxyd. Die salzsaure Lösung des Produkt mit Ferridcyankalium keine Spur blauer Färbung.

---

1) Chem. Gaz. 1858, 159. Ann. Ch. Pharm. CVII. 374.

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper.

Von J. Dumas.

Dumas hat in der letzten Zeit eine Reihe von Versuchen über s Aequivalentgewichte der Elemente veröffentlicht (Compt. rend. LV, 709; XLVI, 951; XLVII, 1026. — Ann. ch. phys. LV, 129. — m. Chem. Pharm. CV, 74; CVIII, 324; CIX, 376; CXIII, 20), lche neben einer grossen Anzahl neuer Bestimmungen der Aequilentgewichte auch seine Ansichten über die Verhältnisse dieser Zah- untereinander enthalten.

Als Ausgangszahlen für seine Bestimmungen betrachtet er das quivalentgewicht des:

Wasserstoff = 1.

Sauerstoff = 8, nach seinen Versuchen über die Zusammentzung des Wassers.

Kohlenstoff = 6, nach den Versuchen von ihm und Stass er die Zusammensetzung der Kohlensäure.

Stickstoff = 14, nach seiner Untersuchung der Zusammentzung des Ammoniaks und des Cyans.

Silber = 108, nach Marignac's Versuchen über die Zummensetzung des salpetersauren Silberoxyds.

Von diesen als feststehend angenommenen Zahlen ausgehend, stimmt er:

Chlor. Er bestimmte, wie viel Chlor eine gewogene Menge lber aufnimmt, um Chlorsilber zu bilden. Das Mittel aus den Versuen ist: 35,505 = 35,5.

Kupfer. Er reducirte Kupferoxyd und verwandelte Kupfer in hwefelkupfer. Die Zahlen schwanken zwischen 31,5 und 32, etwa 1,75, doch betrachtet er sie selbst nicht als definitiv.

Barium. Er bestimmte, wie viel von einer titrirten Silber-sung nöthig sei, um Chlorbarium zu zersetzen; er wendet Chlorb-rium an, welches aus salpetersaurem Baryt dargestellt war, fern käufliches von Kuhlmann, welches er umkrystallisirte und solches, w-ches aus kohlensaurem Baryt dargestellt war. Das Chlorbarium wu-im Chlorwasserstoffgasstrom geschmolzen und ergaben:

beim ersten 4 Versuche im Mittel 68,532
beim zweiten 7 „ „ „ 68,494
beim dritten 5 „ „ „ 68,530

Ba also = 68,5 [1]).

Molybdän. Molybdänsäure wurde zu Molybdän reducirt.

4 Versuche ergaben als Mittel: 47,975.

2 Versuche mit Molybdänsäure aus verschiedenen Darstellung gaben 48,1 und 47,6, also Mo nahezu = 48,0.

Wolfram. Das Aequivalentgewicht des Wolframs wurde eben wie das des Molybdäns bestimmt; die Wolframsäure wurde theils a wolframsaurem Ammoniak durch Chlor, theils durch Erhitzen die Salzes dargestellt.

2 Versuche mit Wolframsäure nach erster Darstellungsart gab als Mittel 91,845.

6 Versuche mit Wolframsäure nach zweiter Darstellungsart Mittel 92,052.

W also = 92.

Schwefel. Es wurde bestimmt, wie viel Schwefel von Silb aufgenommen wird, um Schwefelsilber zu bilden.

Das Mittel aus 5 Versuchen ist 16,0098, also S = 16.

Kobalt. Es wurde bestimmt, wie viel Silber nöthig ist, u Chlorkobalt zu zersetzen. Das Mittel aus 5 Versuchen ist 29,54 also Co = 29,5.

---

1) Diese, sowie die meisten der folgenden Aequivalentgewichte wurden a die Weise bestimmt, dass die Chlorverbindung des Elements mit ein titrirten Silberlösung zersetzt wurde, und aus der Menge des verbrauch ten Silbers das Adquivalentgewicht des Elements berechnet wurde. W es im Folgenden nicht besonders angegeben ist, hat der Verf. diese Be stimmungsmethode angewendet.

Nickel wurde auf dieselbe Weise bestimmt und ergaben 5 Versuche im Mittel 29,512; Ni = 29,5.

Mangan, 7 Versuche wie die vorigen ausgeführt, ergaben im Mittel 27,48, 3 Versuche durch Reduction von Manganhyperoxyd mittelst Wasserstoff zu Oxydul gaben als Minimum 25,99 und als Maximum 26,09. Er setzt das Aequivalentgewicht des Mangans übereinstimmend mit Berzelius = 27,5.

Aluminium. Das Aequivalentgewicht wurde gleichfalls mittelst Silber bestimmt, 7 Versuche ergaben 13,758, Al = 13,75.

Zinn. Durch Oxydation des Zinns zu Zinnoxyd wurde gefunden Sn = 58,96 und 59,10. Durch Bestimmung des Chlorsilbers aus einer Zinnchloridlösung wurde gefunden: 59,06 und 59,03 also Sn = 59.

Eisen. Mit Eisenchlorid fand der Verf. übereinstimmend in 2 Versuchen 28,1. 0,001 Feuchtigkeit würden diese Zahl auf 28,0 reduciren; Eisenchlorür ergab Fe = 28,1 und 27,99, daraus Fe = 28.

Cadmium. 3 Versuche mit Chlorcadmium gaben Ca = 56,25, die ferneren Versuche mit Chlorcadmium aus einer andern Darstellung 58,99; man kann also Ca = 56 setzen.

Brom. Bromsilber wurde in Chlorsilber verwandelt, drei Versuche gaben Br = 80,1, also Br = 80.

Jod. Dieselbe Methode gab J = 127,025 = 127.

Fluor. Es wurde Fluorcalcium in schwefelsaures Calcium verwandelt, wobei Fe = 18,96 gefunden wurde, dieselbe Methode bei den Natriumsalzen angewandt, gab Fl = 19,06 und bei den Kaliumsalzen 18,99, wonach Fl = 19.

Phosphor wurde aus dem Phosphorchlorür bestimmt, es gaben 7 Versuche P = 31,02, also übereinstimmend mit Schrötter = 31,

Arsen wurde aus Arsenchlorür bestimmt; 4 Versuche gaben As = 74,95 oder 75.

Antimon wurde aus dem Antimonchlorür bestimmt, 7 Versuche ergaben Sb = 121,974 = 122.

Wismuth. 9 Bestimmungen aus Chlorwismuth ergaben sehr verschiedene Zahlen, die von 209,88 bis 213,93 schwanken, Dumas ist der Ansicht, dass Bi = 210 sei.

Bor. Nach Versuchen von Deville ist B = 10,5 oder = 11,0 oder = einer dazwischen liegenden Zahl.

Natrium. Das Mittel von 7 Versuchen ist 23,014, also Na = 23.

Silicium. Drei Versuche ergaben 14,0466; Si also (Kieselsäure = SiO_2) = 14.

Selen. Es wurde die Menge Chlorselen bestimmt, die aus Selen ensteht; 7 Versuche gaben Se = 39,73, Dumas setzt es = 39,75.

Tellur hat er = 64,5 gefunden, die Methode der Bestimmung theilt er nicht mit.

Magnesium. Das Mittel von 11 Versuchen ist 12,302. Dumas betrachtet 12,5 jedenfalls als zu hoch, 12,25 sei der Wahrheit näher, doch könne man bis zur genauen Feststellung Mg = 12 annehmen. Er hebt hervor, wie schwierig es sei reines Chlormagnesium zu erhalten und ist der Ansicht, dass auch er es nicht ganz rein erhalten habe.

Calcium. 5 Versuche ergaben Ca = 20,066 = 20.

Strontium. 4 Versuche ergaben: Sr = 43,73
3 „ „ 43,77
4 „ „ 43,78. Er setzt Sr = 43,75.

Blei. Das Chlorblei ist schwer wasserfrei und unzersetzt zu erhalten, Dumas wandte PbCl an, welches 60 Stunden bei 250° getrocknet war, er fand Pb = 103,55 und betrachtet die früheren Bestimmungen Pb = 103,05 als genau.

Es ist also eine grosse Zahl von Aequivalentgewichten von Dumas wiederholt bestimmt worden, und wollen wir nur in Kurzem seine daran geknüpften Betrachtungen mittheilen, müssen jedoch vorher bemerken, dass diese Betrachtungen publicirt sind, bevor sämmtliche Zahlen experimentell bestimmt waren, wodurch sich manche kleine Widersprüche erklären.

Der Verf. wirft zuerst die Frage auf, ob die Prout'sche Ansicht richtig sei, dass die Aequivalentgewichte aller Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs seien?

Von dieser Regel machen besonders die Aequivalentgewichte

zweier Zahlen eine auffallende Ausnahme, das des Chlors und das des Kupfers; ersteres besonders ist so oft und so übereinstimmend bestimmt, dass die Abweichung desselben von der Prout'schen Regel nicht bezweifelt werden kann, ebenso beim Kupfer, dessen Bestimmungen jedoch noch Zweifel gestatten; der Verf. verwirft aber demungeachtet das Prout'sche Gesetz keineswegs, sondern modificirt es in folgender Weise: Die Aequivalentgewichte der chemisch unzerlegbaren Substanzen sind fast sämmtlich Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, wenn es sich indessen um Chlor handelt, ist die Einheit, mit welcher das Aequivalentgewicht dieses Körpers zu vergleichen ist, halb so gross, als das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs.

Die zweite Frage ist: Giebt es Elemente deren Aequivalentgewichte unter einander in dem Verhältniss 1:1 oder 1:2 stehen?

Diese Frage scheint leicht zu entscheiden zu sein, und ist auch schon oft bejaht worden, indem die Fehlergrenzen der Bestimmungen hier leicht zu Aenderungen der gefundenen Zahlen verleiten, um solche Verhältnisse herzustellen. Dumas hat in Betreff dieser Frage die Aequivalentgewichte des Molybdäns und Wolframs genau untersucht, welche man bald 46 und 92, bald 47 und 94 annahm. Seine Versuche geben, wie wir gesehen, Mo $\doteq$ 48, W = 92, es zeigt sich also hier bei zwei Körpern, die in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften die grösste Analogie zeigen, kein einfaches Verhältniss, doch lässt sich hieraus keineswegs der Schluss ziehen, dass solche einfachen Verhältnisse überhaupt nicht stattfinden, wie sie ja z. B. beim Sauerstoff und Schwefel, (8 und 16) oder beim Mangan und Chrom (26) sich finden. Es können also Elemente, die in ihren Eigenschaften ähnlich sind, in sehr einfachen Verhältnissen, 1:1 oder 1:2 z. B. stehen, aber es kann auch bei ganz analogen Verhältnissen vorkommen, dass solche einfache Verhältnisse nicht existiren, obgleich die Zahlen der Aequivalentgewichte einem solchen Verhältnisse sehr annähernd zu entsprechen scheinen.

Dritte Frage. Wenn drei Elemente aus derselben natürlichen Familie gegeben sind, ist das Aequivalentgewicht der zwischenstehen-

den stets genau das arithmetische Mittel der Aequivalentgewichte beiden anderen Elemente?

Diese Frage scheint gleichfalls zu bejahen zu sein, denn es ist : S = 16, Tellur = 64 und Selen $= \frac{16+64}{2} = 40$, so ist Ca = Ba = 68 und Sr $= \frac{20+68}{2} = 44$; Li = 7, K = 39 Na $= \frac{7+39}{2} = 23$, dagegen ist es beim Chlor, Brom und Jod n zutreffend, denn Cl = 35,5, J = 127, dagegen statt $\frac{35,5+127}{2}$ 81,25 ist Br = 80, man gelangt also auch hier wie bei der vor Frage zu dem Schluss, dass diese Beziehung auch bei die grösste Analogie zeigenden Elementen fehlen ka

Viertens stellt Dumas die Frage auf: Zeigen die Aequival gewichte der chemischen Elemente Etwas dem Entsprechendes, unter den Aequivalentgewichten der Glieder von Reihen analoger dikale statt hat?

Bei der Besprechung dieser Frage macht D. zuerst darauf merksam, dass in einer solchen Reihe, z. B. der der Aetherradi sich Glieder finden, die bei der grössten Analogie fast das Verhält 1:2 zeigen, z. B. Aethyl $= C_4H_5 = 29$ und Butyl $= C_8H_9 =$ und viele solche sieh natürlich ergebenden Fälle, wo wir, wenn das Aequivalentgewicht nicht aus der uns bekannten Zusammensetz mit der grössten Genauigkeit ableiten könnten, auch geneigt wä die Zahlen der Art zu ändern, dass sie sich einfachem Verhält unterordnen. Indem er nun zur Betrachtung der zusammengeset Ammonium-Molecüle so wie der Stannaethyle übergeht, und die V hältnisse der Aequivalentgewichte derselben arithmetisch entwic kommt er zu folgenden Formeln für diese Zahlen:

Für die Aetherradikale: a + nd, worin a = 15, d = 14 und worin n unbegränzt ist.

Für die Ammonium-Molecüle: $a + n\begin{cases} d \\ d' \\ d'' \\ d''' \end{cases}$ u. s. w. worin a NH_4, n = 4, 3, 2 oder

und d, d′, d″, d‴ u. s. f. Kohlenwasserstoffe sind, die verschiedenen Zahlen, die häufig Multipla von einander sind, entsprechen.

Für die Stannäthyle: na + nd′, worin a (Zinn) und d′ (Aethyl) bis zu einer gewissen Gränze wiederholt vorkommen könne, und ausserdem d′ durch ein analoges Radikal d″, d‴ u. s. f. ersetzt werden kann.

Er betrachtet nun die Aequivalentgewichte der unorganischen Elemente, die zu derselben natürlichen Gruppe gehören, und sich nicht durch eine arithmetische Reihe ersten Grades ausdrücken lassen, und zwar:

1) Fluor, Chlor, Brom und Jod. Es ist: Fl = 19, Cl = 35,5, Br = 80 und J = 127. Daraus ergibt sich die Reihe:

a	19	Fluor.
a + d	19 + 16,5 = 35,5	Chlor.
a + 2d + d′	19 + 33 + 28 = 80	Brom.
2a + 2d + 2d′	38 + 33 + 56 = 127	Jod.

2) Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth.

a	14	Stickstoff.
a + d	14 + 17 = 31	Phosphor.
a + d + d′	14 + 17 + 44 = 75	Arsen.
a + d + 2d′	14 + 17 + 88 = 119	Antimon.
a + d + 4d′	14 + 17 + 176 = 207	Wismuth.

3) Kohlenstoff, Bor, Silicium und Zirkonium.

a	6	Kohlenstoff.
a + d	6 + 5 = 11	Bor.
a + 3d	6 + 15 = 21	Silicium *).
3a + 3d	18 + 15 = 33	Zirkonium.

4) Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.

a	a	8	8	8	Sauerstoff
2a	a + d	2.8	16	8 + 8	Schwefel
5a	a + 4d	5.8	40	8 + 32	Selen
8a	a + 7d	8.8	64	8 + 56	Tellur

*) Kieselsäure = SiO_3.

5) Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Blei.

a	12	Magnesium.
a + d	12 + 8 =	20 Calcium.
a + 4d	12 + 32 =	44 Strontium.
a + 7d	12 + 56 =	68 Baryum.
2a + 10d	24 + 80 =	104 Blei.

6) Lithium, Natrium, Kalium.

a	7	Lithium.
a + d	7 + 16 =	23 Natrium.
a + 2d	7 + 32 =	39 Kalium.

In den letzten 3 Gruppen ist d = 8 oder 2 + 8.

7) Titan, Zinn und Tantal zeigen die Differenz 34; — 25 : 59 : 92 oder 93.

8) Chrom (26) und Uran (60) zeigen dieselbe Differenz 34.

9) Chrom (26), Molybdän (48), Vanadium (70), und Wolfram (92), zeigen die Differenz 22.

Ausserdem findet er, dass die Glieder verschiedener natürlicher Gruppen von Elementen gleiche Differenzen zeigen:

Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	Differenz = 5.
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	

Mg = 12,25	Ca = 20	Sr = 43,75	Ba = 68,5	Pb = 103,5	Diff. 4.
O = 8	S = 16	Se = 39,75	Te = 64,5	Os = 99,5	

ähnlich wie bei den organischen Radicalen, z. B.

NH_4 = 18	NC_2H_6 = 32	NC_4H_8 = 46	NC_6H_{10} = 60	Diff. = 3.
C_2H_3 = 15	C_4H_5 = 29	C_6H_7 = 43	C_8H_9 = 57	

Aus allen seinen Untersuchungen kommt D. zu dem Resultat, dass die Aequivalentgewichte Multipla nach ganzen Zahlen von einer gewissen Grundzahl sind, nur muss in gewissen Fällen nicht das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, sondern eine kleinere Zahl als Grundzahl genommen werden, und dass zwischen den Radikalen der organischen Chemie und den Radikalen der unorganischen Chemie (Elementen) eine Art Uebereinstimmung in der Constitution zu bestehen scheint. Seine weitern Betrachtungen, besonders in wiefern sich eine Einheit der Materie annehmen lässt, eine Betrachtung, deren Schwierigkeiten und gefährliche Stellen ihm wohl

bekannt sind, verschiebt der Verf. auf später, und fügt er über die Verhältnisse der Aequivalentgewichte noch hinzu: dass, wenn die Aequivalentgewichte der zu einer und derselben natürlichen Familie gehörenden Elemente immer, nach Art der Aequivalentgewichte der organischen Radikale, eine Reihe bilden, die Differenz je zweier Glieder zwar häufig eine constante ist, indessen manchmal für einzelne Glieder derselben eine andere wird, was die Einfachheit des zu Grunde liegenden Gesetzes verschleiert; die aus der Analogie mit den organischen Radikalen sich ergebende Frage, ob die Elemente zerlegbar seien, betrachtet er als eine offene. L.

Ueber die Substitution des Wasserstoffs durch die Elemente des Stickoxyds.

Von C. S. Wood.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 96.

Prof. A. W. Hofmann theilt die nachstehende sehr interessante Untersuchung mit, welche C. S. Wood in seinem Laboratorium ausgeführt hat.

Zinin hat in seiner Abhandlung über die Einwirkung reducirender Körper auf Nitroverbindungen [1]) einige Versuche angeführt über das Verhalten des Dinitronaphthalins (Nitronaphthalese $C_{10}H_6(NO_2)_2$) [2]) gegen Schwefelwasserstoff. Er giebt an, dass sich bei der Wirkung beider Körper auf einander eine in feinen kupferrothen Nadeln krystallisirende basische Verbindung bildet, welche mit Säuren weisse schuppige Salze bildet.

In einer späteren Abhandlung [3]) erwähnt Zinin, dass die aus

---

1) Bulletin scientif. de St. Petersbourg X. 18. Ann. Ch. Pharm. XLIV. 283.

2) H = 1, C = 12, O = 16, N = 14.

3) J. pr. Chem. XXXIII. 29. Ann. Ch. Pharm. LII. 361.

dem Dinitronaphthalin durch Schwefelwasserstoff entstehende Substanz in farblosen, stark glänzenden Nadeln krystallisirt, deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften besitze und nach der Formel

$$C_5H_5N \text{ oder } C_{10}H_{10}N_2$$

zusammengesetzt sei. Er beschreibt sie unter dem Namen Seminaphtalidam. Hiernach zu urtheilen, rührte die früher beobachtete kupferrothe Farbe von der Gegenwart eines fremden färbenden Stoffes her, welche durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser entfernt werden kann. Nach einer späteren Angabe von Laurent [1]) veranlasst die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphtalin die Bildung einer carminrothen Base, welche er jedoch nicht analysirte. Da nun mittlerweile von Muspratt und Hofmann durch die Entdeckung des Nitranilins die Existenz basischer Nitrosubstitutionsproducte festgestellt wurde, so hat man die fragliche Verbindung bisher für Nitronaphthylamin ($C_{10}H_8(NO_2)N$) gehalten.

Nach C. S. Wood's Untersuchung ist diese Annahme nicht richtig. Er stellte die rothe Substanz in folgender Weise dar:

Durch eine kochende Lösung von Dinitronaphtalin in sckwach alkoholischem Ammoniak wurde 2 bis 3 Stunden lang ein Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, während welcher Zeit der grössere Theil des Alkohols abdestillirte. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtriren und Erkalten schied sich ein gelblich braunes schwefelsaures Salz aus, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurde. Auf Zusatz von Ammoniak nahm das feste schwefelsaure Salz sofort eine schön dunkelcarminrothe Farbe an; die so in Freiheit gesetzte Base brauchte nur noch mit Wasser gewaschen und schliesslich aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden.

Sie stellt ein leichtes flockiges Aggregat verfilzter Nadeln dar, die bei 100° theilweise zersetzt werden, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether aber ausserordentlich leicht löslich sind.

---

1) Compt. rend. XXXI. 558.

2) Ann. Ch. Pharm. LVII. 201.

Die Analyse dieser Substanz, für welche Wood den Namen Ninaphtylamin vorschlägt, ergab die Formel: $C_{10}H_8N_2O$, welche ausserdem noch durch die Analyse des schwefelsauren $(2(C_{10}H_8N_2O)H_2SO_4)$, des chlorwasserstoffsauren Salzes $(C_{10}H_8N_2O,HCl)$ und des Chlorplatindoppelsalzes $(C_{10}H_8N_2O, HCl, PtCl_2)$ bestätigt wurde.

Prof. Hofmann knüpft hieran die Bemerkung, dass sich die Molekularconstitution der neuen Base am einfachsten mit der Annahme erklären lasse, dass sie ein Substitutionsproduct des Naphtylamins sei, in welchem statt der Elemente der Untersalpetersäure die Gruppe NO (Stickoxyd) den Wasserstoff substituirt habe:

$$\text{Naphtylamin } C_{10}H_9N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

$$\text{Ninaphtylamin } C_{10}H_8N_2O = \left.\begin{matrix} C_{10}(H_6NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Die Bildung der Base lässt sich alsdann in der folgenden Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Dinitronaphtalin.}}{C_{10}(H_6[NO_2]_2)} + 4H_2S = 3H_2O + 4S + \underset{\text{Ninaphtylamin.}}{C_{10}(H_8NO)N}$$

Aehnliche Körper, in denen das Stickoxyd Substituens ist, sind bis jetzt noch äusserst selten, die interessantesten Beispiele der Art sind vielleicht die Farbstoffe, welche Church und Perkin bei Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* auf Dinitrosubstitute oder durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene Monamine erhalten haben,

Phenylamin	C_6H_7N
Nitrosophenylin	$C_6(H_6NO)N$
Naphtylamin	$C_{10}H_9N$
Nitrosonaphtylin	$C_{10}(H_8NO)N$.

„Die Entdeckung des Ninaphtylamin's verspricht" nach Prof. Hofmann's Ansicht „der Gruppe der nitrirten Substitute aromatischer Monamine bedeutenden Zuwachs zu liefern. Jeder dieser Basen entspricht wahrscheinlich eine gewöhnliche Nitroverbindung und ein dem Ninaphtylamin correspondirendes Substitutionsproduct; bis jetzt sind

indessen in keiner Reihe beide Klassen gleichzeitig vertreten, wie aus einem Blick auf die best untersuchten Gruppen erhellt:"

Phenylgruppe.		*Naphtylgruppe.*	
Phenylamin	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	Naphtylamin	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$
Unbekannnt	$\left.\begin{matrix} C_6(H_4NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	Ninaphtylamin	$\left.\begin{matrix} C_{10}(H_6NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$
Nitrophenylamin	$\left.\begin{matrix} C_6(H_4NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	Unbekannt	$\left.\begin{matrix} C_{10}(H_6NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

E.

Ueber das Stickstoffselen.

Von Dr. R. Espenschied.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 101.

Der Verf. hat die Verbindung von Stickstoff mit Selen, deren Existenz bereits früher von Wöhler (Ann. Ch. Pharm. CIX. 375) mitgetheilt war, in dessen Laboratorium untersucht, und theilt die Resultate dieser Untersuchung jetzt mit.

Leitet man zu Selenchlorid getrocknetes und mit Luft oder Wasserstoffgas verdünntes Ammoniakgas, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Zersetzung ein und man erhält Salmiak, Stickgas, Wasserstoffgas und freies Selen; umgiebt man jedoch das Gefäss, worin das Selenchlorid befindlich ist, mit einer Kältemischung, so tritt eine langsame Zersetzung ein, bei der das $SeCl_2$ anfangs grün wird und sich allmälig unter Volumenvergrösserung in eine braune Masse verwandelt. Kühlt man nicht stark genug ab, oder ist das Ammoniakgas nicht hinlänglich verdünnt, so entstehen bei der Zersetzung Explosionen, die zwar nicht heftig sind, bei denen jedoch das Produkt verloren geht.

Der erhaltene braune Körper ist ein Gemenge von Stickstoffselen mit freiem Selen, Salmiak und Selenchlorid, welches letztere auch

nach mehrstündiger Behandlung mit Ammoniakgas sich vorfindet. Die Masse durch Zerreiben zu zertheilen, um sie vollständig zu zersetzen, geht nicht an, da sie dabei heftig explodirt.

Die erhaltene braune Masse wird unmittelbar aus dem Rohr, in dem sie bereitet ist, in Wasser geschüttet, wobei sich ein lebhaft ziegelrothes Pulver abscheidet. Dieses filtrirt man, nachdem man zuerst die selenige Säure enthaltende Flüssigkeit davon abgegossen hat, ab, wäscht es aus, und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Dieser rothe Körper ist ein Gemenge von Stickstoffselen und Selen, letzteres kann man mittelst Schwefelkohlenstoff, oder besser mittelst einer Lösung von Cyankalium ausziehen, und erhält so das reine Stickstoffselen.

Dieses ist orangegelb, vorsichtig erhitzt detonirt es erst bei ungefähr 200°, dagegen explodirt es bei dem geringsten Druck, augenblicklich, wenn man es in trocknes Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas bringt, mit letzterem bildet es auffallender Weise kein Selenchlorid, sondern es entstehen rothe Dämpfe von Selen. Auch beim unvollständigen Benetzen mit concentrirter Salzsäure explodirt es. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, bildet es Ammoniak, selenige Säure und freies Selen, mit Salpetersäure giebt es nur Ammoniak und selenige Säure; mit concentrirter Kalilauge erhitzt, bildet sich selenigsaures Kali und Selenkalium unter Entwicklung von Ammoniak, in unterchlorigsaurem Natron löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff zu selensaurem Natron. Mit Wasser bei 150 — 160° erhitzt, verwandelt es sich in Ammoniak, selenige Säure und Selen.

Bei der Analyse wurden als mittlere Zahlen gefunden:

Selen = 83,60 und Stickstoff = 16,33,

die nahezu der Formel Se_2N entsprechen, doch enthält dieser Körper nach der Ansicht des Verf.'s Wasserstoff, und ist wahrscheinlich zusammengesetzt: $Se_6N_3H = Se_2NH + 2Se_2N$.

Der Verf. hat versucht, aus Tellurchlorid eine ähnliche Verbindung darzustellen, was jedoch nicht gelang. Das $TeCl_2$ absorbirt das NH_3 und bildet damit eine grüngelbe, an trockener Luft beständige Masse von der Zusammensetzung $TeCl_2 + 2NH_3$. L.

Ueber Copalharz.

Von Prof. J. J. Schibler in Aarau.

Schw. Ztschr. f. Pharm. V. I.

Der Verf. unterwarf auf Veranlassung der Firnissfabrik Landolt u. Comp. in Aarau die Destillationsproducte des Copalharzes einer chemischen Untersuchung.

Das Copalharz, welches bekanntlich von Hymenaearten herstammt, wurde von Berzelius, Filhol und Unverdorben untersucht (Journ. Chem. u. Pharm. CI. 301. 507. Berz. Jahresb. 1844 II. 495 Berzel. Lehrb. d. org. Chemie). Filhol stellt drei Copalarten auf von folgender Zusammensetzung:

Copal von Calcutta,	von Bombay,	von Madagascar.
C = 80,66	79,70	79,80
H = 10,57	9,90	10,78
O = 8,77	10,40	9,42
100,00	100,00	100,00

Er unterwarf ferner noch den indischen Copal einer näheren Untersuchung und fand ihn bestehend aus einem α Harz $C_{40}H_{31}O_5$, löslich in absol. Alkohol, einem β Harz $C_{40}H_{31}O_3$, unlöslich in Alkohol und Aether und einem γ Harz $C_{40}H_{31}O_2$, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln organischer Körper. Die Copale, welche in der Landolt'schen Fabrik zur Verwendung kommen, sind afrikanische und Copal von Manilla. Der erstere ist schmutzig weiss und etwas weicher wie der folgende, welcher schön gelblich, sehr hart und von muschligem Bruche ist. Nach der Analyse des Verf.'s sind dieselben zusammengesetzt:

	Afrika.	Manilla.
C.	79.35	70.52
H	10.27	10.32
O.	10.39	10.06.

Schon Berzelius, Filhol und Unverdorben fanden, dass die Copale an der Luft durch Sauerstoffaufnahme verändert werden.

Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass sich dadurch ihre Löslichkeit ändert. Während sich manche Sorten ohne Weiteres in Terpentin- und Leinöl auflösen, müssen andere erst einer theilweisen trockenen Destillation unterworfen werden. Wenn man diese in Apparaten vornimmt, welche die Sammlung der Destillationsproducte zulassen, so erhält man reichliche Mengen von Oel (rohem Copalöl). Das rohe Copalöl hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Es besteht aus einem Kohlenwasserstoff, aus wahrscheinlich einem Gemisch von sauerstoffhaltigen Oelen und aus Copalsäure [1]) einem theerartigen Körper und Wasser.

Der Verf. hat nun das rohe Copalöl durch fractionirte Destillation in 3 Portionen getheilt und diese analysirt.

I. Portion Siedepunkt 160° — 165° C.

Das noch schwach gelblich gefärbte Oel wurde mit Kalilauge behandelt und dadurch entfärbt, dann über Chlorcalcium gestellt und wieder analysirt. Bei 2 Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

	C	H	O
I.	84,53	11,87	3.60
II.	84,61	11,76	3,63

Die geringe Menge Sauerstoff schien dem Verf. entweder von Wasser oder sauerstoffhaltigem Oel als Beimengung herzurühren. Er nahm deshalb eine weitere Reinigung vor, indem er das Product mehrere Monate über Aetzkalistücken stehen liess. Es schied sich eine rothe Masse ab und das noch über ClCa gestandene Oel zeigte die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel $C_{20}H_{16}$	
	C	H	C	H
I.	88.35	11.73	88.24	11.76
II.	88.08	11.87		

übereinstimmend mit dem von Dopping (Ann. Ch. Pharm. LIV. 2)

1) Lehmann (Handbuch der physiol. Chemie 1854, pag. 85) stellt das von Filhol analysirte α Harz als Copalsäure neben Salicylsäure, Anissäure, zu denen sie der Zusammensetzung nach homolog sein könnte.

untersuchten zwischen 170° — 190° C. siedenden Destillationsproducte des Bernsteins.

II. Portion

Siedepunkt 165° — 215° C.

C.84.53 H11.32 O.4.15.

III. Portion.

Siedepunkt 215° — 160° C.

	C	H	O
I.	C.71.44	H 10.12	O 15.44
II.	74.17	10.13	15.70
III.	73.95	10.43	15.62

Der Verf. hält diese Portion nicht für ein einfaches Oel, weil bei jeder Destillation ein kleiner Rückstand bleibt und das Destillat nicht farblos zu erhalten ist. Die Darstellung der Copalsäure bot trotz verschiedener von dem Verf. eingeschlagener Methoden solche Schwierigkeiten, dass bei der Analyse keine richtigen Resultate zu erwarten waren, sie liess sich nicht von anhängendem Oel trennen. Der Verf. stellt weitere Mittheilungen in Aussicht. E.

Die Silberprobirmethode. Chemisch untersucht von G. J. Mulder. Uebersetzt von Dr. Chr. Grimm. (Fortsetzung von S. 107.)

Für den Praktiker enthält der zweite Abschnitt alles Wissenswürdige in lichtvoller Darstellung. Das erste Kapitel ist der Betrachtung der Apparate gewidmet, und hierin nehmen die Waagen die erste Stelle ein. Während der Verf. die Anforderungen an die feine Waage bis zu $^1/_{20}$ Milligramm Empfindlichkeit stellt, erwähnt er des Gewichts und des Verfahrens ihre Uebereinstimmung zu prüfen und zu erhalten mit keiner Silbe. Selbst über die Substanz der Gewichte spricht er nicht, und doch ist dies bei der hohen Genauigkeit, die er der Analyse zu geben strebt, eine unerlässliche Bedingung, dass man der Uebereinstimmung der Gewichte bis auf $^1/_{20}$ Milligramm sicher bleiben müsse, wenn nicht die ganze Bemühung verloren sein soll.

Ein wesentliches Instrument ist die 100 CC. Pipette. Er behält die gewöhnliche Form der Pipette bei, giebt jedoch dem auslassenden Ende eine gleiche Dicke ohne sie an der Spitze einzuziehen. Es ist wichtig, dass bei dem einfachen Acte des Ausfliessens in einem Strahle immer gleiche Mengen Flüssigkeit ausfliessen. Nach der Zeichnung auf S. 235 ist die Oeffnung der Ausflussröhre ganz nahe 2 Millimeter weit. Das unterste Ende ist in der Flamme abgerundet, stumpf und unten plattgeschliffen. Die Ausflussöffnung von 2—$2^1/_2$ Millimeter scheint mir jedoch viel zu weit. Alle Differenzen im Ausfluss rühren von der Adhäsion der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes her, und sie müssen um so grösser sein, je rascher die Flüssigkeit ausfliesst, d. h. je weniger die Flüssigkeit vollkommen wie Quecksilber ausfliessen kann. In diesem Falle können die an den Wänden in Gestalt von Wellen herabrinnenden Schichten noch nicht an der untern Spitze angelangt sein, wenn der zusammenhängende Strahl schon abgebrochen ist, und es kommen dann 3 bis 4 Tropfen rasch nachgefallen. Ist aber die Ausflussöffnung enger, so nähert sich die ganze Operation mehr den Erscheinungen des Quecksilberausflusses, welcher bekanntlich wegen Nichtadhäsion der Substanz sehr constant ist. Die ganze Schärfe der Analyse hängt ja von der Constanz zweier Ausflüsse ab, von denen der eine zur Titrestellung, der andere zur Analyse gedient hat. Indem der Verf. sich selbst eine Methode zur Abmessung der 100 CC. gebildet hat, geht er mit ziemlicher Wegwerfung über alle abweichende Verfahren, auch ohne sie geprüft zu haben, hinweg. Zum Ausfluss fordert der Verf. mit Recht eine feste Stellung der Pipette in einem passenden Stative, weil das Ausfliessenlassen aus freier Hand nachherige Benetzung der bereits entblössten Wände und Wellenschlag an dieselben veranlasst. Allein bei einer Oeffnung von 2 bis $2^1/_2$ Milligr. habe ich bei Vergleichungen niemals eine solche Uebereinstimmung, als sie der Verf. angiebt, finden können. Bei vollkommener Reinheit der Pipettenwände kommt es wesentlich auf die Zeit des Ausflusses an. Dieselbe müsste $1^1/_2$ bis 2 Minuten sein.

Eine wesentliche von dem Verf. angenommene und von Riemsdijk gemachte Erfindung ist der Tropfapparat. Da man gewöhnlich viele Proben zu gleicher Zeit in Arbeit hat, so kann man nicht wohl

für jede eine besondere Bürette anwenden. Wo diess aber zulässig ist, würde eine in 10tel CC. getheilte Bürette, welche noch 20 CC. ablesen liesse eine ebenso grosse Schärfe geben. Gay-Lussac liess aus einer Röhrenpipette jedesmal 1 CC. Zehentlösung zufliessen und bemerkte dies neben der Flasche. Der Tropfapparat ist ein birnförmiges Glasgefäss, welches an seinem untern Ende durch zwei elastische Klemmen regulirt wird. Die untere Klemme verschliesst die Kautschukröhre nur so weit, dass die Flüssigkeit tropfenweise abfällt, die obere Klemme verschliesst vollkommen und wird durch Quetschen vollkommen geöffnet. So bald diese letztere geöffnet wird, kommen einzelne Tropfen aus dem Tropfapparat. Wesentlich ist, dass die letzte Ausflussröhre vollkommen befestigt ist, weil durch Handhabung der Klemmen sonst ein Schütteln und zu frühzeitiges Abfallen des Tropfens veranlasst würde. Die Grösse des Tropfens hängt unter, gleichen andern Verhältnissen von der Grösse der Adhäsionsfläche also von dem Durchmesser der Glasröhre, ab. Diese ist ganz cylindrisch, unten glatt geschliffen, und seitlich mit Talg bestrichen. Der Verf. hat die Dicke der Glasröhre so gewählt, dass 20 Tropfen genau 1 CC. ausmachen, und da 1 CC. Zehentlösung 1 Milligramm Silber enthalten, so entspricht 1 Tropfen $^1/_{20}$ Milligramm Silber; durch Versuche mit Zehentkochsalzlösung habe ich ermittelt, dass der äussere Durchmesser eines solchen Röhrchens $3^1/_4$ Millim. beträgt. Ein zweiter Tropfapparat enthält Zehentsilberlösung. Die Füllung der Pipetten geschieht nach meinem Vorgange von unten, weil das Füllen von oben nach Gay-Lussac so weite Glasröhren voraussetzt, dass Luft und Wasser sich ausweichen können, was dann wiederum eine minder scharfe Ablesung gestattet. Die feststehende Pipette wird, mittelst eines Kautschukröhrchens mit der heberförmig ausfliessenden Glasröhre des Vorrathsgefässes in Verbindung gesetzt und angefüllt. Das Einstellen auf die Marke geschieht durch einen Hahn. Ueber die kleinen Details dieser Operation, die sehr zweckmässig ausgedacht sind, verweisen wir auf das Werk selbst.

Zu den Probirflaschen empfiehlt der Verf. geradwandige, cylindrische Flaschen mit innen konisch zugeschliffenen Glasstöpseln. Diese Form ist ungemein zweckmässig.

Das zweite Kapitel handelt von den zum Probiren erforderlichen

Substanzen, und den darin empfohlenen Verfahrungsweisen kann man im Allgemeinen vollkommen beistimmen. Bei dem reinen Silber durchgeht der Verf. die verschiedenen in Vorschlag gebrachten Reductionsmethoden mit einsichtsvoller Kritik und giebt folgende Rathschläge. Er fällt das Silber aus seiner klaren Lösung durch Salzsäure, nicht durch Kochsalz, weil die freie Säure mehrere Oxyde, wie von Wismuth, Antimon, Blei in Lösung halten kann. Das Chlorsilber wird mehreremal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und zuletzt mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reduction wird bewirkt durch Vermischen mit der Hälfte des Gewichtes von calcinirter Soda und durch allmäliges Erhitzen und Einschmelzen unter der gebildeten Decke von Kochsalz in einem Porzellantiegel. Alle Reductionsmethoden mit kohlenhaltigen Stoffen werden mit Recht verworfen, weil sich immer Kohlensilber bildet. Aus diesem Grunde wird ein Zusatz von Kalisalpeter und Borax empfohlen, um auch sicher die letzten Reste von Eisen aufzunehmen. Statt des Ausgiessens in Formen wird das Granuliren durch Eingiessen in Wasser gestattet. Die Reinheit des Silbers kann nicht leicht durch eine Analyse, sondern nur durch die Abwesenheit aller andern Metalle erkannt werden. Keine Wägung kann so scharf sein, wie etwa die Rhodankaliumreaction auf Eisen.

Bei der Reinigung der Salpetersäure von Chlor durch Destillation mit Silber kann ich mit dem Verf. über die Zweckmässigkeit dieser Angabe nicht übereinstimmen. Er hat die von mir herrührende Angabe, dass kochende Salpetersäure Chlorsilber zersetzt, das Chlor in Freiheit setzt und salpetersaures Silber im Rückstand enthält gegen die gegentheilige etwas leichtfertige Behauptung des Dr. Wittstein vollkommen bewahrheitet gefunden. Nun kann Silber doch Chlor nicht anders als durch Chlorsilberbildung zurückhalten und es muss also die Chlorentwicklung auf die ganze Dauer der Destillation ausgedehnt werden, oder die obige Behauptung über die Chlorsilberzersetzung ist nicht wahr. Setzt man kein Silber zu, so geht alles Chlor zuerst über und man erhält eine vollkommen chlorfreie Salpetersäure. Es ist immer sicherer das Chlor ganz aus dem Destillationsgefäss zu vertreiben, als es mit Sorgfalt und Mühe darin zu bannen. Dass man bei Destillation guter käuflicher Salpetersäure die ganze erste Hälfte unrein fände, ist nicht richtig, und dass man Salpetersäure bei ihrem

hohen Siedepunkte besser aus Kolben destillire, die man doch mit Kork oder sonst wie verschliessen muss, ist ganz unpraktisch. Die Destillation der Salpetersäure geht mit einer Ruhe und Gutmüthigkeit vor sich, dass man sie den rohesten Arbeitern überlassen kann.

Es wird nun die Beschaffenheit des anzuwendenden Kochsalzes näher besprochen.

Reines Kochsalz anzuwenden ist desshalb zweckmässig, weil man durch eine einzige Abwägung eine beinahe titrerichtige Normalflüssigkeit enthält; ja wenn man wirklich reines Kochsalz hat, so ist kein Grund vorhanden anzunehmen, dass die Normalflüssigkeit nicht richtig wäre. Die Atomgewichtsbestimmung des Kochsalzes gründet sich auf die sehr genauen Gewichtsbestimmungen von Marignac, Maumené und Pelouze und wollte man hier jedesmal noch eine eigene Prüfung eintreten lassen, so hiesse das keine Titerbestimmung der Kochsalzlösung, sondern eine Beanstandung des Atomgewichts, da man die Reinheit des Kochsalzes mit ganz genau derselben Schärfe erreichen kann, als die des Silbers, und eine Nichtübereinstimmung beider Angaben beweist ebenso gut die Unreinheit des Silbers als des Kochsalzes, als Unrichtigkeit der Gefässe. Damit die Pipette genau den zehnten Theil eines Litres fasse, ist nichts einfacher als dieselbe Pipette gerade zehnmal in die trockne Litreflasche einlaufen zu lassen und sich dann die Marke nach diesem Versuche zu machen. Ob alsdann die 100 CC. Pipette genau 100 CC. fasse und die Litreflasche 1000 ist ganz gleichgültig, nicht einmal nothwendig. Nach diesem Verfahren muss die Litreflasche ganz genau 10 mal die Pipette voll enthalten, und hat man auf die Litreflasche 5,420 Grm. (S. 224) chemisch reines Kochsalz abgewogen, so wird der Inhalt einer Pipette genau 1 Grm. Silber fällen. Da der Verfasser die Darstellung eines chemisch reinen Silbers für viel schwieriger hält, als man gewöhnlich glaubt, ja da er sogar Gay-Lussac im Verdacht hat, dass er nicht immer reines Silber angewendet habe, so wäre es ungleich sicherer die Reinheit des Silbers geradezu auf Kochsalz zu beziehen, welches man sehr leicht vollkommen rein beschaffen kann. Hat man mit einem absolut reinem Kochsalz und mit übereinstimmenden Pipetten und Litreflaschen gearbeitet, und findet nun bei der Titrestellung keine vollkommene Uebereinstimmung, so ist der Verdacht ebenso ge-

gründet, dass das Silber nicht rein gewesen. Einen solchen Versuch als Grundlage späterer Messungen anzunehmen, ist ebenso fehlerhaft, als wenn man nach einem einzigen Versuche ein Atomgewicht feststellen oder ändern wollte. Ich verzichte deshalb gerne auf die von mir früher vorgeschlagene Methode, die Normallösung durch Abmessen gesättigter Kochsalzlösung zu bereiten, wenn man durch einmalige Wägung von reinem Kochsalz eine richtige Normalflüssigkeit herstellen kann; stellt man aber den Titre erst durch Proben mit reinem Silber fest, so ist diese Methode ebenso gut, als jede andere. Dass zur Normallösung nur destillirtes Wasser und kein Regenwasser genommen werde, ist vollkommen richtig. Je reiner die Substanzen sind, desto länger halten sie sich ohne Veränderung und Confervenbildung. Die Normallösung kann man in grossen enghalsigen Ballons, deren Marke man ebenfalls mit der Pipette hergestellt hat, bereiten; die Zehentflüssigkeit macht man aus 100 CC. Normalösung und destillirtem Wasser durch Auffüllung bis zur Marke.

Da die Silberanalyse wesentlich darauf beruht, dass man in der ersten Fällung genau 1 Grm. Silber fällt, so muss man den Gehalt der Legirung annähernd wissen, um diejenige Menge der Legirung abzuwägen, welche 1 Grm. Silber enthalten kann. Diess geschieht durch die vorläufige oder Annäherungsanalyse. Der Verf. empfiehlt ganz richtig diese Analyse aus einer in 5tel oder 10tel CC. getheilten Bürette mit Normallösung zu machen. Der Grund, dass man nicht damit endgültig analysirt, liegt allein in der Weite der Büretten, welche dadurch kein so scharfes Ablesen als die engröhrige Pipette gestattet. Die vom Verf. (S. 305) mitgetheilten Analysen haben so genaue Resultate gegeben, als die bisher mit der Pipette gemachten Analysen des Controllbureaus. Sein Fehler erreichte niemals $^1/_2$ Milligramm. Die Probe geht rasch von statten und man braucht die Probe nur gegen Ende umzuschütteln. Wenn man also die Genauigkeit nicht über $^1/_2$ Tausendstel treiben will, so genügt die gewöhnliche Titrirmethode. Dass der Verf. die von mir früher (Titrirbuch II. S. 54) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Silbers mit chromsaurem Kali verworfen hat, kann ich nur billigen. Ich gestehe gerne vieles Neue und Gute in Mulder's Werk gefunden zu haben, manches aber, was hier noch widerlegt wird, hatte ich auf fernere

Versuche hin schon selbst gefunden und modificirt. Das konnte jedoch dem Verf. nicht bekannt sein.

Das vierte Kapitel des zweiten Abschnittes beschreibt die eigentliche Ausführung der Probe und die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaasregeln; Auflösung in schief stehenden Flaschen, Fällen mit 100 CC. Normallösung und tropfenweises Zusetzen der Zehentlösung, unter Bedeckung der Flaschen mit einer Pappkappe in den Zwischenzeiten um Licht abzuhalten. Die bereits einmal abgehandelten 3 Methoden die Analyse zu beendigen, werden hier noch einmal kurz besprochen.

Den Schluss macht ein kleines Kapitel von 2 Seiten über die zu erreichende Genauigkeit. Die hier gemachte Aeusserung, dass wenn man auf $^1/_2$ Tausendstel probiren wolle, man sich keiner Bürette mehr bedienen könne, stimmt nicht mit jener von S. 305, wo es heisst, dass wenn man nicht weiter als $^1/_2$ Tausendstel gehen wolle, das gewöhnliche Titrirverfahren ausreichend wäre. Bei der immer mehr gesteigerten Anforderung an die Methode muss man auch die Schärfe des Ausdrucks nicht übersehen. Bei ganz reinen Substanzen und empfindlicher Wage und bei genügender Schärfe im Erkennen des Niederschlags glaubt der Verfasser, dass die Genauigkeit der Analyse auf $^1/_{20}$ Milligramm oder $^1/_{20000}$ des Silbergehaltes gebracht werden könne. So sehr nun auch der Verf. bemüht war, alle einzelnen Punkte der Analyse vollkommen zu ermitteln und die Apparate zu verbessern, so dürfte doch diese hohe Anforderung kaum erreicht werden.

Eine Wage die $^1/_{20}$ Milligramm bei 1 Grm. Belastung anzeigt, dürfte schon zu erlangen sein, allein auf $^1/_{20}$ Milligramm genau wägen ist eine andere Sache. Es ist schwieriger einem Körper ein bestimmtes Gewicht geben, als das Gewicht eines gegebenen Körpers zu ermitteln. Bei der vorliegenden Methode werden alle einzelnen Stücke eines Gewichtssatzes gebraucht. Nun ist es aber eine ganz colossale Bedingung einen Gewichtssatz zu machen, dessen einzelne Stücke auf $^1/_{20}$ Milligramm untereinander übereinstimmen und auch so bleiben. Während der Verf. jeden Theil des Apparates untersucht und verbessert hat, nimmt er die Gewichte als etwas Gegebenes absolut Richtiges an. Wer sich mit dieser Arbeit beschäftigt hat, weiss welche Aufgabe es

ist, diese Bedingung zu erreichen. Hat man die einzelnen Stücke noch so genau von einander abgeleitet und setzt nun 0,1 Grm. aus den 4 Stücken von Centigrammen zusammen, so zittert man, wenn die Wage anfängt zu spielen. Wenn sie nun nicht einsteht, so fängt man die ganze Operation von vorne an, ohne dass man nur einen Verdacht hat, wo der Fehler sitzt, und doch ist klar, dass wenn die Uebereinstimmung nicht so vollkommen ist, man von Auswägen bis zu $^1/_{20}$ Mgrm. nicht reden kann. Bei dieser angestrebten Schärfe dürfte von Wägen auf 2 Schalen eigentlich gar nicht die Rede sein, sondern Gewicht und Last müssen nach Borda auf derselben Schale liegen. Die Wage wird jedoch einfach auf das Zeugniss des Mechanikers als gleicharmig angenommen.

Der unüberwindlichste Punkt ist jedoch die Liquation oder das Ausscheiden leichter schmelzbarer Legirungen beim Erstarren in der Mitte des Zaines. Was nützen alle noch so genauen Analysen, wenn man am Rande und in der Mitte eines Schillings, eines Frank oder halben Gulden Differenzen von 1,5 bis 1,7 Tausendtel findet, während man $^1/_{20000}$ zu bestimmen sucht. Es wird niemals gelingen, den absoluten Gehalt eines ganzen Zaines zu erfahren, wenn man nicht das ganze Stück in Lösung nimmt, und aus diesem Grunde hat die so weit getriebene Schärfe der Analyse kein praktisches Resultat. Gleichwohl ist das Erreichen der äussersten Schärfe ein Zweck der exacten Wissenschaft und ein Denkmal des Fleisses und der Anstrengung des damit sich befassenden Chemikers.

Im vorliegenden Falle können wir dem Verf. das Zeugniss geben, dass er mit redlichem Fleisse und mit Erfolg dem Ziele näher gekommen, und dass, wenn er das praktische Endziel nicht erreichte, dies in Umständen lag, die in der Natur der Dinge begründet waren und deren Beseitigung unmöglich erscheint.

Wir dürfen uns nun noch schliesslich die Frage aufwerfen, ob wir die mögliche praktische Genauigkeit nicht auf einem leichteren Wege erreichen können. Fassen wir die Schwierigkeiten der vorliegenden Analyse genauer ins Auge, so mögen dieselben wohl darin bestehen

1) dass man ein bestimmtes Gewicht der Legirung abwägen müsse, was bei Silber nur mit Kneifzange und Feile geschehen kann,

2) dass man eine vorläufige oder Annährungsanalyse machen müsse, um die endgültige Analyse machen zu können,

3) der Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung der fällenden Flüssigkeit.

Um die Analyse zu erleichtern, müsste man jedes beliebige Stück der Legirung analysiren können, sogleich die Endanalyse vornehmen können, und von dem Einflusse der Temperatur unabhängig sein. Die Analyse würde sich dann der vom Verf. versuchten einfachen Titriranalyse nähern, welche wir jedoch wegen der Weite der Büretten verwerfen mussten. Ganz anders stellt sich aber die Sache, wenn wir die Hauptmasse der fällenden Normalflüssigkeit nicht nach dem Volum, sondern nach dem Gewicht bestimmen. Die Wage erlaubt eine ungleich schärfere Bestimmung der verbrauchten Flüssigkeit als die Bürette. Die Normalflüssigkeit wird nach dem Gewichte angefertigt. Man stellt auf eine 1 Kilogramm ziehende Wage eine leere Flasche und 1 richtiges Kilogramm und bringt Gleichgewicht hervor. Nun bringt man in die Flasche 5,42 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz, durch doppelte Wägung gewogen, und füllt die Flasche mit destillirtem Wasser nach Wegnahme des Gewichtes, bis zu 1 Kilogramm, nicht bis zu 1 Litre an. Durch Lösen und Vermischen erhält man die normale Gewichtslösung, von welcher 100 Grm. (nicht CC.) genau 1 Grm. Silber fällen. Diese Flüssigkeit bringt man in dünne Flaschen von etwa 300 CC. Inhalt, welche mit einem dünnen Ausflussrohr, das erst vom Boden an aufwärts, dann horizontal, dann kurz abwärts läuft. Durch den festschliessenden paraffingetränkten Kork geht eine zweite Röhre, welche mit einer Kautschukkugel verbunden ist. Diese hat seitlich eine Oeffnung. Schliesst man diese mit dem Finger und drückt auf die Kugel, so kann man vom einzelnen Tropfen bis zum vollen Strahl die Flüssigkeit ohne den geringsten Verlust hervordrücken. Diese mit Normallösung gefüllte Flasche wird vor dem Versuche gewogen und ihr Gewicht notirt. Man beginnt nun die Fällung in der bekannten Weise mit dieser Flüssigkeit bis zu dem Punkte, dass eben nur noch eine sehr schwache, durch Erfahrung an der Gränze befindliche Reaction, vorhanden ist. Man wägt nun die Flasche zurück nnd der hundertste Theil des fehlenden Gewichtes ist der bis dahin verbrauchte Antheil Silber. Diese zweite

Wägung ist nun gleich die erste für eine folgende Analyse. Von nun an wird die Analyse an dem Tropfapparat mit Zehentflüssigkeit, die nach Volum bereitet ist vollendet. Da der letzte Theil der Analyse ganz genau derselbe ist, wie bei Mulder, so hätten wir die Schärfe der ersten Bestimmung der Hauptflüssigkeit zu prüfen. Wenn die Wage mit Sicherheit 5 Milligramm anzieht, so ist die Schärfe $^5/_{100}$ Milligramm Silber oder genau wie bei Mulder $^1/_{20}$ Milligramm. Zieht die Wage 2 Milligramm an, was man leicht bei einer auf 300 Grm. berechneten Wage erreichen kann, so ist die Schärfe $^2/_{100}$ oder $^1/_{50}$ Milligramm Silber. Somit hätten wir es in der Gewalt, die Schärfe bis zu einem durch mechanische Mittel erreichbaren Grade zu treiben, da die Uebereinstimmung der Gewichtsstücke unter sich bis zu 1 Milligramm ungleich leichter als zu $^1/_{20}$ Milligramm zu erreichen ist. Die Schärfe ist also der Mulder'schen Analyse ganz gleich, und bei Beachtung der Liquation weit höher, als daraus ein sicheres praktisches Resultat abgeleitet werden kann.

Die Vorzüge des Verfahrens wären dann folgende: Man könnte jedes Stück reiner Silberlegirung in Analyse nehmen und würde sich leicht innerhalb gewisser Gränzen halten können, man würde die Annäherungsanalyse entbehren können, man würde von der Temperatur der fällenden Flüssigkeit und ihrer ungleichen Adhäsion an Glas ganz unabhängig sein. Dass eine jede Quantität Silber mit derselben Schärfe, wie 1 Grm. Silber, bestimmt werden könne, geht aus den Untersuchungen Mulder's zur Genüge hevor, wonach die Lösung des Chlorsilbers proportional der gebildeten Menge des salpetersauren Natrons ist, diese aber nothwendig proportional dem Silbergehalte. In einem grösseren Bureau würde eine Person alle Wägungen an der grossen feinen Wage ausführen, und darüber ein Buch führen. Die Wage bleibt immer im Gleichgewicht, und kann zu jeder Zeit von einer andern Analyse in Anspruch genommen werden. Ein solches Fällungsglas, welches 4 Wochen in einem Kasten auf der Wage stand, hatte sein Gewicht nur um 2 Milligramme verändert; es ist also innerhalb der Zeit, die zum Verbrauchen von etwa 300 Grm. der Flüssigkeit gehört, keine merkbare Veränderung zu befürchten.

Gleichwohl zweifle ich nicht, dass die jetzige Methode mit 1 Gr. Silber zu arbeiten, den Vorrang behalten wird und zwar aus keinem

andern Grunde, als weil man die Annäherungsanalyse in diesen Anstalten in der That niemals zu machen hat, da selbst bei Ankauf von Werksilber oder Billon der Verkäufer immer Kenntniss von der Zusammensetzung seiner Waare hat. Dagegen werden auch durch Nichtbeachtung der Temperatur immerfort Fehler gemacht, von denen Niemand einen Verdacht hat. Dr. Mohr.

Anleitung zur Prüfung der chemischen Arzneimittel mit besonderer Berücksichtigung der würtembergischen Pharmacopöe für Aerzte und Apotheker sowie für Studirende der Medicin und Pharmacie, bearbeitet von Dr. Fr. X. Schmidt, Apotheker in Ehingen an der Donau. Erlangen, F. Enke 1860.

Specielle Anleitungen zur Prüfung der chemischen Arzneimittel werden so lange ein Bedürfniss bleiben, als die Visitationen der Apotheken den Aerzten noch überlassen sind. Insofern ist es gerechtfertigt, wenn man will, sogar anzuerkennen, dass von Zeit zu Zeit die bezüglichen neuen Erfahrungen wieder zusammengestellt werden. Es kann nicht auffallen, dass diese neuen Zusammenstellungen gewöhnlich auch von neuen Autoren besorgt werden, wenn man bedenkt, dass das Publikum, welches dergleichen Anleitungen wirklich bedarf, nur ein sehr beschränktes ist. Die erste Auflage wird überhaupt nicht oder nur sehr langsam vergriffen und je mehr wir in der Chemie fortschreiten, je mehr diese Wissenschaft von den Medicinern auch praktisch studirt wird, um so fühlbarer wird dieser (so zu sagen) Uebelstand für die betreffenden Verleger werden. Artus' Anweisung zur Prüfung der Arzneimittel wurde im Jahre 1829 zum erstenmal herausgegeben, die 2. Auflage erschien 1835 also schon nach 6 Jahren, die 3. Auflage aber erst 1854 also erst nach 19 Jahren. Man kann hier doch nicht annehmen, dass die 2. Auflage weniger gut gewesen sei wie die erste, der langsamere Absatz kann nur in dem abnehmenden Bedürfniss seinen Grund haben, höchstens vielleicht noch darin, dass ältere Auflagen für ausreichend gehalten werden für die Visitation der Apotheken. Wir können uns aber gerade mit der letzteren Annahme nicht einverstanden erklären, da abgesehen

von der Einführung neuer Arzneimittel immer neue Verunreinigungen in den schon gebräuchlichen Präparaten aufgefunden, ganz besonders aber sicherere Methoden zu deren Entdeckung gegeben werden. Solange also diese Anleitungen benutzt werden, müssen sie auch Schritt halten mit der Wissenschaft.

Eine weitere Frage ist nun die: Welches ist die zweckmässigste Einrichtung dieser Werkchen? Wenn man ein Präparat prüfen will auf seine Reinheit, so muss doch eigentlich zu allererst nachgewiesen werden, ob die Etiquette mit dem Inhalt des Gefässes stimmt, d. h. ob das Präparat, welches z. B. mit Magnesia sulphurica bezeichnet ist, auch wirklich schwefelsaure Bittererde, oder diese doch wenigstens der Hauptsache nach enthält. Blosse Angabe von physikalischen Eigenschaften kann hier in vielen Fällen zu Täuschungen Veranlassung geben. Es müsste also zunächst der vollständige physikalische und chemische Character des Präparats angegeben werden und dann erst die Prüfung auf die Verunreinigungen folgen. Die hierfür in Anwendung gebrachten Methoden müssten aber derart sein, dass man alle jemals beobachteten Verunreinigungen nacheinander aufzufinden im Stande wäre und nicht so, dass man immer nur auf eine von diesen prüfte.

Der Verfasser der vorliegenden Anleitung hat zwar bei der Characterisirung der Präparate meist nur physikalische Eigenschaften angegeben, bei der Prüfung auf die Verunreinigungen befolgt er dagegen in den meisten Fällen Methoden, welche es möglich machen alle nebeneinander zu entdecken. Wir haben nur hier und da kleine Versehen bemerkt, die zu Täuschungen führen können. So giebt der Verf. z. B. bei der Untersuchung des Acetum venale S. 2 unter der Prüfung mit Schwefelwasserstoff an: 2) „Schwefelwasserstoff: Darf weder sogleich noch nach 10 bis 12 stündigem Stehen einen gefärbten Niederschlag hervorbringen[1].“

„Es entsteht ein gefärbter Niederschlag . . Metalle.

1) Nach den Beobachtungen von Delffs könnte unter den aus dem Essig niedergeschlagenen Schwefelmetallen auch Schwefeleisen sein. Der Verf. führt jedoch das Eisen gar nicht unter den Verunreinigungen des Essigs auf.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, in ein Porzellanschälchen abgespült und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt.

a) Er löst sich oder theilweise: Die Lösung wird abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt.

Färbt dieselbe sich blau . . . . Kupfer.

Entsteht zugleich ein Niederschlag, so wird derselbe auf einem Filter gesammelt, wiederholt in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt.

Entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag . . Blei.

b) Es bleibt ein Rückstand. Der von der Salpetersäure ungelöste Theil wird getrocknet und auf Kohle mit Cyankalium vor dem Löthrohre behandelt. Bleiben Metallkügelchen zurück und zeigen sich in einem kleinen Porzellanschälchen mit Wasser zerrieben glänzende Metallblättchen . . . . . . Zinn."

Abgesehen davon, dass der Verf. des ungelöst bleibenden Schwefels, welcher sehr leicht noch Schwefelmetall enthält, nicht erwähnt, so kann der Rückstand, welcher ausserdem noch bleibt nicht bloss Zinnoxyd sondern auch schwefelsaures Blei sein, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelblei gebildet hat. Der blosse Nachweis von Metallkügelchen oder Blättchen spricht dann noch nicht für Zinn. Ja es könnte sogar einmal der Fall vorkommen, dass nur Blei und kein Zinn vorhanden wäre, man fände aber nach der gegebenen Vorschrift nur Zinn und kein Blei. Ganz dieselbe Vorschrift wiederholt sich bei den verschiedenen Säuren. Nur bei Acidum nitricum fumans ist auf Metalle gar keine Rücksicht genommen.

Um keine Verunreinigung zu übersehen und alle vorhandenen sicher und richtig zu bestimmen, hält es Ref. für das einzig Richtige einen guten Gang der chemischen Analyse zu befolgen. Hierzu sind die Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse von H. Will, Leipzig und Heidelberg C. F. Winter ganz vortrefflich.

Eine andere Seite der Prüfung chemischer Arzneimittel ist die Gehaltsbestimmung, welche hauptsächlich bei den Säuren, ätzenden und kohlensauren Alkalien in Anwendung gebracht wird. Es wäre sehr zu wünschen gewesen, der Verf. hätte hier die volumetrischen Methoden, wenigstens neben der von ihm angegebenen, erwähnt. Ein jeder

Apotheker, der sich wie der Verf. mit Vorliebe der Darstellung und Prüfung chemischer Präparate zuwendet, sollte darauf ausgehen, die volumetrischen Methoden immer mehr in das pharmaceutische Laboratorium einzuführen. Wie rasch geben die acidimetrischen Methoden sichere Resultate. Wie einfach und exact ist die von Liebig angegebene Bestimmungsmethode des Blausäuregehalts in dem officinellen Acidum hydrocyanicum, dem aq. amygdalarum amar. etc. und wie erspriesslich ist auf der andern Seite die Gewöhnung der angehenden Pharmaceuten an subtile Genauigkeit im Arbeiten, wie sie bei der Titrestellung der zur volumetrischen Analyse in Anwendung kommenden Reagentien nöthig ist.

Eine Anleitung zur Prüfung chemischer Arzneimittel sollte sich nicht an die Pharmacopöe des engeren Vaterlands von dem Autor anlehnen, sondern alle deutsche Pharmacopöen gleichmässig berücksichtigen, schon um deswillen, dass sie einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist und häufiger eine neue zeitgemäss verbesserte Auflage möglich macht.

Wir können das vorliegende Werkchen, welches dem vorhandenen Bedürfniss mehr entspricht wie seine Vorgänger allen denen empfehlen, welche die Aufgabe haben chemische Arzneimittel zu prüfen, ganz besonders aber den Aerzten.

In einem Anhang hat der Verf. die nothwendigsten Reagentien aufgeführt und ihre Darstellung angegeben. E.

Ueber die Trennung des Nickels und Kobalts von Eisen.

Nach F. Field.

(Chem. News. Dec. 10. 1859.)

Eine möglichst neutrale Lösung der Nitrate wird etwa eine viertel Stunde lang mit Bleiglätte gekocht. Aus dem Filtrate wird durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure und 16stündiges Stehenlassen das Blei vollständig abgeschieden. Aus der bleifreien Flüssigkeit kann Nickel und Kobalt in bekannter Weise niedergeschlagen werden. Zur Fällung des ersteren empfiehlt der Verf. statt des Kalihydrats das unterchlorigsaure Natron. Das Nickelsuperoxyd ist, heiss gefällt, leicht

auszuwaschen und geht beim Weissglühen in NiO über. — Controlversuche mit Mischungen gewogener Mengen von Nickel und Eisen gaben befriedigende Resultate. Bezüglich der Trennung von Kobalt und Eisen gibt der Verfasser keine Zahlenresultate, sondern sagt nur dieselbe sei selbst dann ganz vollständig, wenn 50 Eisen auf 1 Kobalt zugegen wären. Schliesslich bemerkt der Verf., seine Methode sei kürzer und ebenso genau, wie die mit kohlensaurem Baryt. Ist dies wirklich der Fall, so gereicht es derselben nicht zur Empfehlung, denn kohlensaurer Baryt fällt aus Gemischen von Eisenoxyd- und Kobaltoxydulsalz bekanntlich kobalthaltiges Eisenoxyd.

Dass Manganoxydul und Eisenoxyd mittelst Bleioxyd getrennt werden können, hat der Verf. bereits früher angegeben. D.

Ueber die Methode von Parkes zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers.

Von F. Field.

(Chem. News Dec. 24, 1859.)

Im Jahre 1857 hat Parkes eine Titrirmethode zur Bestimmung des Kupfers angegeben, welche darin besteht, dass dieses in ammoniakalische Lösung gebracht und dass dann so lange Cyankaliumlösung von bekannter Stärke zugefügt werde, bis die Flüssigkeit farblos ist. Der Verfasser theilt nun die Erfahrungen mit, welche er bei sehr häufiger Anwendung dieser Methode gesammelt hat.

Die Entfärbung der Flüssigkeit geht gegen das Ende der Operation hin nur langsam vor sich; es gehört deshalb eine grosse Uebung dazu, um den Sättigungspunkt genau zu treffen. Hat man diese aber einmal erworben, so erhält man befriedigende Resultate. In einem Mineral, das ausser Kupfer Eisen und Schwefel enthielt, wurden gefunden:

1) Beim Titriren mit Cyankalium; 31,3 bis 31,5% Cu (5 Analysen.

2) Beim Ausfällen mit Eisen und Wägen: 31,4 bis 31,5% Cu (4 Analysen) [1]).

3) Durch Ausfallen mit Schwefelwassesstoff und Wägen als Kupferoxyd: 31 und 31,4% Cu.

---

1) H. Fleck (pol. Centrbl. 1859, S. 1818) hat grössere Differenzen gefunden. E.

Bei Gegenwart von Eisenoxydsalz in der auf Gehalt von Kupfer zu prüfenden Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und dann Cyankalium zugesetzt, ohne vorher das (bekanntlich kupferhaltige) Eisenoxyd abzufiltriren. Die Resultate fallen dann genau aus, wenn auch 100 und mehr Theile Eisen für 1 Theil Kupfer zugegen sind.

Arsenige und Arsensäure beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht, falls kein Eisen zugegen ist. Enthält eine Flüssigkeit Kupfer, Arsensäure und Eisenoxyd, so geht beim Uebersättigen mit Ammoniak arsensaures Eisenoxyd in Lösung und die braune Farbe dieser Verbindung verhindert die Erkennung der Endreaction. Bei Abwesenheit von Eisen kann Arsensäure von Kupfer dadurch mit Genauigkeit getrennt werden, dass man erst Cyankalium bis zur Entfärbung der ammoniakalischen Lösung und dann Magnesiasalz zusetzt. Das gefällte Doppelsalz ist frei von Kupfer.

Die Methode gibt fehlerhafte Resultate bei Gegenwart von Zink, Silber, Nickel, Kobalt und Mangan. D.

Ueber die Oxydation der organischen Substanzen bei toxicologischen Untersuchungen.

Glover schlägt vor (Chem. News. Dec. 24, 1859), das bekannte Duflos'sche Verfahren folgendermassen abzuändern: Chlorsaures Kali in ganzen Krystallen wird mit Salzsäure von 1,05 spec. Gew. in einem Kolben erhitzt und das entweichende Gas durch das mit Wasser hinlänglich verdünnte und erwärmte Gemisch durchgeleitet. — Es ist klar, dass hierdurch Spuren von allenfalls in dem chlorsauren Kali enthaltenen Metallen (z. B. Blei) unschädlich gemacht werden und dass die zu untersuchende Flüssigkeit nicht mit Chlorkalium vermischt wird. — Sollte nicht die nach Schiels Methode dargestellte chlorige Säure zur Zerstörung organischer Substanzen besonders brauchbar sein? D.

Unterbromige Säure.

J. Spiller (Chem. News. Dec. 31, 1859) findet, dass sich Brom gegen eine kalte Lösung von überschüssigem Silbersalpeter ganz ebenso

verhält, wie dies Balard vom Chlor angibt. Die eine Hälfte des zugesetzten Broms scheidet sich als Bromsilber ab, während die andere als eine stark bleichende Verbindung gelöst bleibt. Der Verfasser gibt an, diese Thatsache durch quantitative Versuche vermittelt zu haben; es muss also wohl angenommen werden, dass der vor sich gehende Process der Gleichung: $AgONO_5 + 2Br = AgBr + BrO + NO_5$ entspricht. D.

Benzol aus Steinkohlen-Naphtha.

Nach *A. H. Church* (Chem. News. Dec. 31, 1859) wird käufliches gereinigtes Benzol in einem kleinen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure in gelinder Wärme gelöst, die Lösung wird einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak schwach übersättigt und im Wasserbad zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wird mit Alkohol ausgekocht, der schwefelsaures Ammoniak zurücklässt und schwefligsaures Phenylammonium löst. ($S_2O_6[C_{12}H_5,NH_4]$). Dieses letztere liefert bei der trocknen Destillation Benzol, welches nach Behandlung mit starker Kalilauge und Rectification über Kalihydrat ganz rein ist. Dasselbe siedet bei 80°8, riecht angenehm und ist kaum von dem aus benzoesaurem Kalk erhaltenen Produkt zu unterscheiden. D.

Gefärbte Flammen.

Nach *Church* (a. a. O.) wird Filtrirpapier 10 Minuten lange in eine Mischung von 4 Vol. Vitriol und 5 Vol. starker rauchender Salpetersäure eingetaucht, mit warmem destillirtem Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das so erhaltene explosive Papier wird mit der warmen Lösung eines Flammen färbenden Chlorid's getränkt und getrocknet. Aus solchem Material gedrehte Kügelchen geben, an einem Punkte angezündet, herrliche Feuererscheinungen, und eignen sich daher gut dazu, um in Vorlesungen die Farben der Kalium-, Lithium-, Strontium- und anderer Flammen zu zeigen.

D.

Ueber ein dem Aphrosiderit F. Sandberger's ähnliches Mineral.

Von Dr. Emil Erlenmeyer.

F. Sandberger [1]) hat vor längerer Zeit ein auf Rotheisenstein in der Grube „Gelegenheit" bei Weilburg in Nassau vorkommendes Mineral untersucht, und ihm den Namen Aphrosiderit beigelegt. Es erscheint unter der Loupe als ein Aggregat von äusserst feinen durchscheinenden und perlmutterglänzenden Blättchen von oliven- bis schwärzlichgrüner Farbe, der Strich ist grünlichgrau, Härte = 1, spec. Gew. = 2,8, vor dem Löthrohr wird es braunroth und schmilzt nur an den dünnsten Kanten zu einer schwarzen Masse. Von Chlorwasserstoff wird es in der Kälte vollkommen unter Abscheidung gallertartiger Kieselerde zersetzt. Die Analyse gab folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	HO	Summe
26.45	21.25	1.06	44.24	7.74	100.74

Sandberger berechnet daraus die Formel $3\,(3\,RO,\ SiO_3) + 3\ R_2O_3\ SiO_3 + 6\ HO$. (Naumann [2]) stellt es durch die Formel $2\,\dot{F}e\ \ddot{S}i + \dot{F}e\ \dddot{A}l + 2\,\dot{H}$ dar).

Später hat C. v. Hauer [3]) ein dem Aphrosiderit verwandtes Mineral von einer Eisenglanzgrube in Steiermark analysirt, welches

1) Seine Uebersicht der geolog. Verh. v. Nassau. 97. Jahrb. Min. 1850. 341. Jahresb. v. Liebig u. Kopp. III. 739.

2) Seine Elemente der Mineralogie. Leipzig, W. Engelmann. S. 342.

3) Jahrb. k. k. geol. Reichsanst. 1854. 79. Jahresb. v. Liebig u. Kopp 1854. 849.

als zarter Anflug auf Kalkspath vorkommt und denselben theilweise durchsetzt. Er fand bei der Analyse

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
26.08	20.27	32.91	10.00	10.06	99.32

Ich habe nun ebenfalls ein ähnliches Mineral von 2 anderen Fundorten in Nassau

I. von der Rotheisensteingrube Bonscheuer bei Muttershausen,

II. von einer gleichen Grube bei Balduinstein an der Lahn

untersucht. Beide unterscheiden sich von dem Sandberger'schen Mineral dadurch, dass sich die Kieselerde nicht gallertartig, sondern beim Behandeln mit kalter Salzsäure in derselben krystallinischen Form, wie sie das Mineral selbst zeigt, (als [weisse] perlmutterglänzende Blättchen), beim Behandeln mit heisser Chlorwasserstoffsäure in Flocken abscheidet. Der Strich der beiden Exemplare ist apfelgrün. I. zeigte ein spec. Gew. von 2.991. II. ein solches von 3.007. In ihrer chemischen Zusammensetzung wurden beide ganz gleich gefunden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
I.	25.72 —	20.69 —	4.01 —	27.79 —	11.70 —	10.05	99.96
II.	25.99 —	— —	4.13 —	27.60 —	11.93 —	10.13	—
Mittel	25.85	20.69	4.07 —	27.69 —	11.81 —	10.09	

	SiO_2		$Al_2O_3+Fe_2O_3$		$FeO+MgO$		HO
Sauerstoffverhältniss	13.8	—	10.86	—	10.88	—	8.97
Atomverhältniss	6	—	3	—	9	—	8.

Es berechnet sich daraus die Formel

$$6\ SiO_2 \left\{ \begin{matrix} 3\ Me_2O_3 \\ 9\ MeO \end{matrix} \right. + 8\ aq.$$

oder das Mineral enthält auf 1 SiO_2 3 Aeq. Metalloxyd.

Man sieht zugleich, dass die beiden von mir untersuchten Mineralien in ihrer Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmen mit dem von C. v. Hauer untersuchten. Ein Unterschied zeigt sich darin, dass in diesem kein Fe_2O_3 angenommen wird, auch dass der Magnesiagehalt beinahe 1 % weniger beträgt.

Der Aphrosiderit Sandberger's enthält dagegen eine bedeutend geringere Menge von Magnesia und entsprechend grössere Menge von Eisenoxydul, ausserdem ist sein Wassergehalt geringer. Es

scheint demnach keine vokständige Identitat zwischen dem von Sandberger einerseits und der von C. v. Hauer und mir anderseits untersuchten Mineralien statt zu haben.

In Betreff der mineralogischen Bezeichnung der beiden letzten muss ich erwähnen, dass Ehrenberg in seiner umfassenden Arbeit „über den Grünsand" (Abhdlgen der königl. Academie zu Berlin 1855. S. 85) ein Mineral als „Feine (Talk-) Chlorit-Erde aus der Schweiz" aufführt, welches nach Beschreibung und Abbildungen auf Tafel I. Fig. 1 ganz mit meinen beiden Exemplaren übereinstimmt.

Die Beschreibung lautet: „Die Farbe der Masse ist blassberggrün und wird durch Glühen geröthet, die Einzeltheilchen sind glimmerartige Blättchen in Form sechsseitiger sehr dünner Tafeln, welche sich oft vielfach auf einander nach gleicher Axe entwickeln und dadurch stabartige 6seitige abgestutzte Säulen bilden, an denen die einzelnen Täfelchen sich als feine Querlinien bemerkbar machen. Die Entwicklung solcher Säulen erscheint so, dass sich neben und zwischen den grösseren Tafeln kleine bilden, oder dass die einzelnen Tafeln sich in mehrere kleine allmälig umgestalten. Wenn dies nicht gleichmässig, sondern, wie es häufig vorkommt, einseitig geschieht, so krümmen sich die Säulchen durch die einseitig zwischen geschobenen Tafeln und ihre convexe Seite zeigt die Stelle an, wo neue Krystalle zwischen den alten entwickelt sind. Wenn die Einschaltung neuer kleiner Tafeln in den Säulen an verschiedenen Stellen überhand nimmt, so entstehen mehrfache Krümmungen oder S förmige und schlangenartige Gestaltungen, bei denen jedesmal die convexen Seiten die Einschaltungsstellen bezeichnen. Da wo die Einschaltung neuer kleiner Krystalltafeln nur central ist, entstehen je nach der Regelmässigkeit pinselartig oder kammartig klaffende und gespreizte Stäbchen, zuweilen klaffen sie wirtelartig nach allen Seiten."

Wenn man diese Bildungsweise nicht kennt oder anerkennt, so ist man veranlasst das Mineral bei der Betrachtung mit dem Microscop für ein Gemenge von 3 bis 4 verschiedenen Substanzen zu halten. In Beziehung auf das Vorkommen muss ich noch bemerken, dass ich bei Balduinstein ausgebildete Quarzkrystalle fand, welche ganz von dem Mineral durchsetzt und in Folge davon grün gefärbt waren.

Bei Ausführung der Analyse bot besonders die Abscheidung und Bestimmung der Magnesia die grössten Schwierigkeiten dar, so dass ich selbst, sowie einige meiner Practicanten, denen ich der Mineral als Uebungsbeispiel gab, zwischen 3.4 bis 11.9 % Magnesia fanden. Die einzige Methode, welche befriedigende Resultate gab, war die, nach welcher Thonerde und Eisenoxyd in sehr verdünnter Lösung mit saurem kohlensaurem Natron oder Ammoniak gefällt und die Magnesia aus dem Filtrat durch Phosphorsäure und Ammoniak bestimmt wird. Am sichersten und immer übereinstimmend fielen die Resultate nach folgender Methode aus: die Thonerde und das Eisenoxyd wurden aus dem Filtrat von der Kieselerde durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und gewogen, das gewogene Gemenge wurde wieder in Chlorwasserstoff gelöst mit soviel Weinsäure und überschüssigem Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit klar blieb und nun die mit niedergefallene Menge Magnesia nebst der noch im Filtrat enthaltenen durch Phosphorsäure gefällt [1]). Aus dem Filtrat wurde durch Schwefelammonium das Eisen niedergeschlagen und bei Thonerde dann aus dem Verluste bestimmt.

Zur Wasserbestimmung wurde eine gewogene Quantität in einem Kugelrohr in einem trocknen Luftstrom erhitzt und in einem tarirten Chlorcalciumrohr das Wasser aufgefangen. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wurde das Mineral unter Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron in Chlorwasserstoff gelöst und mit Chamaeleon titrirt. Das Eisenoxyd wurde theils durch Wägung, theils durch Titration bestimmt.

Analytische Belege.

A. Wasserbestimmung.

I. 0,8705 grm. gaben 0,0875 HO = 10,05 Proc.
II. 0,0703 „ „ 0,1085 „ = 10,13 Proc.

---

1) Es ist hier natürlich nicht zu befürchten, dass weinsaure Magnesia gebildet wird, was, wie ich vor längerer Zeit (J. pr. Chem. XLV. 259) nachgewiesen habe, sehr leicht geschieht, wenn man bei Gegenwart von Weinsäure Phosphorsäure durch Magnesia niederschlagen will.

B. Kieselerdebestimmung.

II. 0.779 grm. gaben 0.2025 SiO_2 = 25.99 Proc.

I. 3.338 „ „ 0.8585 „ = 25.72 Proc.

I. 1.0615 „ „ 0.2445 krystallinische SiO_2, vollständig löslich in Sodalösung, aus der Thonerde, dem Eisenoxyd und der Magnesia wurde noch gewonnen 0.031, zusammen 0.2755 = 25.95 Proc.

C. Eisenbestimmung.

I. 0.45 grm. erforderten 30 25 CC. Chamäleonlösung (29 CC. = 0.12 FeO) entsprechend 0.125 grm. FeO = 27.77 Proc. FeO.

0.421 grm. erforderten 28.25 CC. Chamäleon = 0.117 FeO oder 27.79 Proc. FeO.

0.5 grm. mit schwefliger Säure reducirt erforderten 38 CC. Chamäleon = 0.157 FeO oder 31.40 Proc. davon ab 27.79 bleibt 3.61 FeO oder 4.01 Proc. Fe_2O_3.

1.042 grm. mit schwefliger Säure reducirt verbrauchten 78.25 CC. Chamäleon entsprechend 0.384 FeO oder 31.09 Proc.

II. 1.284 grm. erforderten 85 CC. Chamäleon (73.5 CC. = 0.3064 FeO) entsprechend 0.3543 FeO = 27.6 Proc, FeO. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure reducirt und wieder verbraucht 96.5 CC. Chamäleon entsprechend 0.4022 FeO oder 31.32 Proc. wie oben.

D. Thonerdebestimmung.

I. 1 grm. (100 CC. von 333,8 CC. Lösung) mit doppelt kohlensaurem Natron von Magnesia getrennt gab Al_2O_3+Fe_2O_3 0.5535, gelöst und bei Gegenwart von Weinsäure durch Schwefelammonium gefällt gab 0.3466 Fe_2O_3 bleibt für Thonerde 0.2069 = 20.69 Proc.

E. Magnesiabestimmung.

I. Das Filtrat von D. gab 0.3279 PO_7 Mg_2 = 0.117 MgO oder 11.7 Proc.

II. 0.6938 grm. nach Abscheidung der Kieselerde mit Weinsäure und Ammoniak und dann mit Phosphorsäure versetzt gaben 0.2325 PO_7 Mg_2 = 0.08303 MgO = 11.93 Proc. MgO.

Ueber die Bildung des Oxamids aus Cyan.

Von Justus v. Liebig.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 246.

Schon in einem früheren Heft dieser Zeitschrift[1]) haben wir die von dem Verf. beobachtete eigenthümliche Bildungsweise des Oxamids mitgetheilt. An dem o. a. O. finden sich noch weitere Versuche von folgendem Ergebniss niedergelegt.

Die von dem Oxamid abfiltrirte Flüssigkeit verhielt sich bei der Destillation gerade so als wenn Aldehyd mit Oxamid eine Verbindung gebildet hätten[2]), die sich in der Siedhitze zersetzt. Es erforderte

---

1) III. 89.

2) Als ich die erste Notiz von Liebigs über die Bildung des Oxamids gelesen hatte, sprach ich die Vermuthung aus, dass sich hierbei möglicherweise eine Verbindung des Oxamids mit dem Aldehyd gebildet haben könne, eine Verbindung die vielleicht weniger beständig ist wie die Verbindungen des Aldehyds mit Ammoniak (Aldehydammoniak) oder mit Formylamid (Alanin). Dass nicht vorzugsweise oxalsaures Ammoniak, sondern Oxamid gebildet wurde lässt sich vielleicht ähnlich erklären wie bei dem Bildungsprozess des Alanins die Entstehung von Formylamid. Blausäure für sich mit Salzsäure gekocht bildet als Endprodukte Ameisensäure und Ammoniak, bei Gegenwart von Aldehyd bleibt der Prozess bei dem Formylamid stehen, (weil dieses geneigt ist mit Aldehyd eine Verbindung zu bilden). So mag auch die Gegenwart des Aldehyds die Bildung des oxalsauren Ammoniaks hinausgeschoben und die des Oxamids begünstigt haben. Vielleicht ist die Verbindung des Oxamids mit Aldehyd so lose, dass sie sich zum Theil schon wieder bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. In meinem Laboratorium sind schon seit einiger Zeit Untersuchungen über die Glycocolle aus der Fettsäurereihe und der Reihe der aromatischen Säuren im Gange und ich bin mit Versuchen über die Verbindungen verschiedener Amide mit verschiedenen Aldehyden beschäftigt, von der Voraussetzung ausgehend, dass sich wie Ammoniak und Formylamid so auch andere Ammonike z. B. Acetamid mit Aldehyd verbinden lassen werden ($C_8H_9NO_4$ isomer oder identisch mit Amidobuttersäure). Die Amide

langes Sieden um alles Aldehid abzuscheiden und während des dens schied sich eine voluminöse Masse von fein krystallisirtem amid aus. Das destillirte Aldehyd schien zum Theil verändert; bei der Rectification zuletzt übergehende Portion hatte ölartige schaffenheit und zeigte den Geruch des Acroleins. Mit Aether vermischt und mit Ammoniak gesättigt gab das destillirte Aldehyd Krylle von Aldehydammoniak aber zugleich noch eine schwere syrupige aus dem Aether sich abscheidende Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Oxamid abgesetzt hatte terliess beim Abdampfen eine geringe Menge eines weissen krystalschen Rückstands, der zum grossen Theil oxalsaures Ammoniak r. Nachdem dieses durch Digestion mit kohlensaurem Kalk entnt war, blieben in der rückständigen Flüssigkeit eine in Alkohol liche und zwei darin unlösliche Substanzen. Der letzteren eine war Wasser schwer löslich unter dem Microscop deutliche schöne durchitige Krystalle darstellend, es war zu wenig um ihre Natur oder Identität mit Allantoin nachzuweisen. E.

---

rsuch einer theoretischen Berechnung der Wärme, welche bei Verbrennung flüchtiger, organischer Verbindungen entwickelt wird.

Von Dr. A. E. Nordenskjöld.

Pogg. Ann. CIX. 184.

Der Verf. erwähnt zuerst, dass wohl in keinem Theile der Physo viele gar nicht oder höchst unvollständig beantwortete Fragen Aufmerksamkeit des Forschers in Anspruch nehmen, als in der hre von der Wärme. Nur selten sei es geglückt, die zahlreichen

---

der 2 basischen Säuren werden sich voraussichtlich mit 2 Molecülen Aldehyd verbinden und vielleicht noch am ersten Aufschluss geben über die Natur derartiger Verbindungen. E.

Beobachtungen unter ein allgemein gültiges Gesetz zu bringen, und die aufgestellten Gesetze hätten selten den genaueren, in neuerer Zeit gemachten Beobachtungen entsprochen. Den Grund des geringen Erfolges sucht er theils in der Unsicherheit, welche im Allgemeinen den der Wärmetheorie zu Grunde liegenden Beobachtungen anhaftet, theils aber darin, dass man selten Gelegenheit habe, eine Wärmeerscheinung für sich allein zu beobachten, indem Umstände, die der Haupterscheinung ganz fremd sind, einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Grösse und Beschaffenheit derselben ausüben.

Um nun den Einfluss der Krystallisation, Porosität, Vertheilung u. s. f. zu vermeiden, hält der Verf. es für zweckmässig, die Gesetze der Wärmeerscheinungen zuerst bei Körpern in flüssigem Zustande zu ermitteln, besonders da eine grosse Anzahl flüssiger Verbindungen von wohlbekannter Zusammensetzung aus der organischen Chemie angewendet werden können, die in chemischen und physikalischen Eigenschaften eine grössere Regelmässigkeit zeigen, als die starren. Was speciell die chemische Wärme, d. h. die Wärme, die bei Bildung oder Aufhebung chemischer Verbindungen entwickelt oder verbraucht wird, betrifft, so muss man sich, nach dem Verf., bei einem Versuch zur Ermittlung ihrer Gesetze bis auf weiteres, hauptsächlich darauf beschränken, die bei Verbrennung verschiedener Gase und Flüssigkeiten stattfindenden Wärmeerscheinungen zu verallgemeinern, da man in Betreff der bei sonstigen chemischen Processen entwickelten Wärme zu wenige und zu wenig übereinstimmende Beobachtungen hat.

Eine vollkommen genaue Bestimmung der Wärmemenge, welche bei der Verbrennung eines Stoffes entwickelt wird, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und weichen die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen bedeutend von einander ab, besonders zeigt sich eine Verschiedenheit von 50—100$\frac{0}{0}$ zwischen älteren und neueren Beobachtungen, und hat der Verf. desshalb nur die neueren Untersuchungen in Betracht gezogen.

Die Annahme, dass die bei der Verbrennung eines Körpers erzeugte Wärme proportional dem verbrauchten Sauerstoff sei, erklärt der Verf. für nicht richtig, was er durch folgende Betrachtung beweist.

Wenn sich zwei Stoffe, A und B zu A + B verbinden, so muss die freiwerdende Wärmemenge gleich der Wärmemenge von A, d. h. der mechanischen Arbeit, welche die Molecule von A bei ihren Wärmevibrationen verrichten, plus der Wärmemenge von B minus der Wärmemenge von A + B sein, d. h. wenn man mit W die chemische Wärme (freiwerdende Wärme) bezeichnet, und mit w (A), w (B) und w (A + B) die in A, B und A + B enthaltene Wärme, so ist:

$$W = w\,(A) + w\,(B) - w\,(A + B).$$

Nimmt man nun an, dass B Sauerstoff bedeutet, so sieht man aus dem Ausdruck für W, dass ein Glied der zur Verbrennung dienenden Sauerstoffmenge proportional ist, keineswegs aber die gesammte Verbrennungswärme. In den Ausdruck für diese gehen noch Glieder ein, die von dem verbrennenden Stoff und den Verbrennungsproducten abhängig sind.

Ein Molecul $C\alpha H\beta O\gamma$ giebt bei vollständiger Verbrennung mit $(2\alpha + \beta - \gamma)$ Moleculen O, α Mol. CO_2 und β Mol. HO. Bezeichnet man nun die Wärmemenge der einzelnen Molecule[1]) wie oben, so erhält man:

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma)\,w\,(O) + w\,(C\alpha\,H\beta\,O\gamma) - \alpha\,w\,(CO_2) - \beta\,w\,(HO)$$

w $(C\alpha H\beta O\gamma)$ muss eine Funktion der verbrannten Stoffe sein, wäre diese bekannt, so wäre es leicht aus der experimentell gefundenen Vebrennungswärme einer Anzahl von Stoffen den Werth von w (CO_2), w (O) und w (HO) zu berechnen und man wäre dann im Stande für andere analoge Stoffe W im Voraus zu berechnen. Obgleich es nun nicht möglich ist, dies theoretisch zu berechnen, hat der Verf. beim Vergleich der berechneten Verbrennungswärme mit den Beo-

---

1) In diese Constanten tritt natürlicher Weise auch die Wärme, welche verbraucht wird, wenn die zuvor in einem flüssigen Stoff eingegangenen Molecule von C gasförmig (zu CO_2) werden, auch die Wärme, welche hinzugefügt werden muss, wenn ein Theil zuvor gasförmiger Molecule von O zusammen mit H ein flüssiges Vorbrennungsproduct (HO) bilden.

bachtungen gefunden, dass folgende Formel den Beobachtungen am besten entspricht:

$$w\ (C\alpha H\beta O\gamma) = \text{Con.}\ \frac{M}{S}\ ^{1)}$$

darnach ist also:

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma)\ w\ (O) + \text{Con.}\ \frac{M}{S} - \alpha\ w\ (CO_2) - \beta\ w\ (HO)$$

Aus dem specifischen Gewicht und der Verbrennungswärme verschiedener organischer Verbindungen berechnet der Verf.:

M (H) =	1.	M (O) =	1.
Con. =	6946	Con. =	6946
W (O) =	58544	W (O) =	7318
W (CO_2) =	94856	W (CO_2) =	11857
W (HO) =	65480	W (HO) =	5185

Fügt man diese Werthe in obige Formel für W ein, so erhält man die theoretisch zu berechnende Verbrennungswärme; folgende Tabelle zeigt, wie nahe sie mit der direct beobachtenden übereinstimmt:

---

1) M bezeichnet das Moleculargewicht und S das specifische Gewicht von $C\alpha H\beta O\gamma$.

	Spec. Gew. bei 0°.	Moleculare Verbrennungswärme[1]).				Unterschied in procent.
		M (H) = 1.		M (O) = 1.		
		berechnet.	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	
Aethyläther .	0,7366	689206	668042	86151	83505	+3,2
"	0,7596[2])	668083		83510		+0,0
Amyläther . .	0,7854[2])	1572293	1609704	196535	201213	—2,3
Methylalkohol .	0,8175	171520	169827	21440	21228	+1,0
Aethylalkohol .	0,8095	324972	330446	40616	42306	—4,0
Amylalkohol .	0,8275	760652	788357	95081	98543	—3,5
"	0,8095[2])	777055		97134		—1,4
Ameisensäure .	1,2227	57734	95786 [3])	7217	11973 [3])	
Essigsäure . .	1,0801	212859	210312	26607	26289	+1,2
Buttersäure .	0,9886	506479	496936	63310	62117	+1,9
Valeriansäure .	0,9555	660263	656778	82533	82097	+0,5
Ameisens. Methyl	0,9984	244434	251844	30554	31480	—2,9
Essigs. Methyl .	0,9562	395139	395308	49392	49414	—0,0
Ameisens. Aethyl	0,9447	401689	390631	50211	48829	+2,8
Essigs. Aethyl.	0,9105	559513	553758	69939	69220	+1,0
" "	0,9293[4])	545925		68216		—1,4
Butters. Methyl	0,9210	688038	693447	86005	86681	—0,8
" "	0,9115[4])	696051		87006		+0,4
Butters. Aethyl	0,9041	840565	822544	105017	102818	+2,2
Valerians. Methyl	0,9015	843134	855570	105392	106946	—1,5
" Aethyl	0,8829	1002695	1018537	125337	127317	—1,6
Essig. Amyl .	0,8837	1001778	1036256	125222	129532	—3,3
Valerians. Amyl	0,8793	1430432	1469499	177804	183686	—2,7
" "	0,8679	1448288		181036		—1,4

1) Die beobachteten Zahlen für die Verbrennungswärme sind nach Favre und Silbermann. Die Angaben derselben, die sich auf Gewichtseinheiten beziehen, sind mit dem Moleculargewicht multiplicirt, so dass die Zahlen angeben, wie viel Wärme von einem Molecul der Substanz entwickelt wird.

2) Theoretisch entwickelt nach der Formel: $\frac{M}{S^{1/3}} = \frac{m}{s^{1/3}} + \frac{m'}{s'^{1/3}} + \ldots$
Die übrigen gründen sich meist auf Kopp's Bestimmungen.

3) Ist diese Bestimmung richtig, so entwickelt die Ameisensäure bei ihrer Verbrennung mit der gleichen Menge Sauerstoff mehr Wärme, als eine andere organische Verbindung, ja sogar mehr als der Wasserstoff, es ergiebt sich dabei eine Differenz von —65,9.

4) Theoretisch berechnet.

In Anbetracht, dass sich die Verbrennungswärme sehr schwer genau bestimmen lässt, dass die spec. Gewichte der meisten Stoffe selbst um 2—3% schwanken, und dass es fast unmöglich ist, zwei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation vollständig von einander zu trennen, zeigen die Zahlen eine befriedigende Uebereinstimmung. Der Verf. spricht die Ansicht aus, dass die allgemeine Formel für die Verbrennungswärme grosse Wahrscheinlichkeit habe, dass jedoch die für Function w ($C_\alpha H_\beta O_\gamma$) angenommene Formel natürlich nur auf approximative Gültigkeit Anspruch habe. L.

Zusammengesetzte Glycoläther.

Von Dr. Lourenço.

Compt. rend. L. 91. (9. Januar 1860.)

Die Forschungen von Wurtz haben gezeigt, dass die zweiatomigen Alkohole dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ [1]), in dem zwei Wasserstoffatome durch einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff von der Form $\Theta_n H_{2n}$ vertreten sind, zugehören. Die zwei andern Wasserstoffatome können entweder durch die Radicale der Säuren oder die einbasischen Alkoholradicale ersetzt werden, und bilden sodann zusammengesetzte Glycoläther.

Die einradicaligen Glycoläther erhält man leicht, indem man längere Zeit äquivalente Mengen von Säure und Glycol in einer zugeschmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 200 Grad aussetzt. Ihre Entstehung erhellt aus folgender Gleichung, worin R das Säureradical bezeichnet:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$$

Glycol. Säure. Glycoläther.

---

1) H = 1, Θ = 16, Θ = 12.

Auf diese Weise wurde nach eintägiger Erhitzung das von At-
ason auf anderem Wege dargestellte einfachessigsaure Glycol
$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$ erhalten.

Der auf gleiche Weise dargestellte und der Formel
$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_7\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$ entsprechende einfachbuttersaure Glycoläther ist eine
:blose, ölige, bei 220° kochende Flüssigkeit, gibt lang anhaltende
ecken auf Papier und riecht stark nach Buttersäure. Er löst sich
ht im Wasser; in Alkohol und Aether hingegen in allen Verhält-
sen.

Der aus Baldriansäure erhaltene einfachbaldriansaure Glycol-
er $\left.\begin{matrix} \Theta_2H_4 \\ \Theta_5H_{10}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$ ist, den Geruch abgerechnet, dem vorigen sehr
lich. Er ist farblos, ölig, in Wasser unlöslich, löst sich in Alko-
und Aether und kocht bei 240°. Die Benzoesäure, auf gleiche
ise mit überschüssigem Glycol behandelt, gab das von Wurtz
deckte Dibenzoylglycol.

Die zusammengesetzten Glycoläther, welche zwei
dicale derselben Säure enthalten, wurden von Wurtz
ch Einwirkung von Aethylenbromid auf die entsprechenden Silber-
ze dargestellt. Man erhält sie sehr leicht, wenn man das Glycol
r den einradicaligen Glycoläther derselben Säure durch einen
ureüberschuss behandelt. Es wurde auf diese Weise das von
urtz entdeckte Diacetylglycol und das Divalerylglycol dargestellt.
tzteres ist eine bei 255° kochende, ölige, im Wasser unlösliche,
Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Die Analyse derselben
gab die Formel $\left.\begin{matrix} \Theta_2H_4 \\ 2(\Theta_5H_9\Theta) \end{matrix}\right\} \Theta_2$.

Die gemischten Glycoläther, d. h. diejenigen, welche
ei verschiedene Radicale enthalten, werden nach obigem Verfahren,
rch Einwirkung des einradicaligen Glycoläthers auf eine andere
ure gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\R\\R'\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Einradicaliger Glycoläther.	Säure mit fremdem Radical.	Gemischter Glycoläther.

Auf diesem Wege wurde das von Simpson aus Chloracetin und buttersaurem Silberoxyd erhaltene Acetobutylglycol, so wie Acetovalerylglycol dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften des letzteren sind denen der früher beschriebenen ähnlich. Sein Siedepunkt ist bei 230°.

Sämmtliche Aether destilliren ohne Zersetzung. Das Wasser zerlegt dieselben in ähnlicher Weise wie die zusammengesetzten Aethyläther und die entsprechenden Glycerinverbindungen, in Alkohol und Säuren oder dazwischenliegende Producte. S.

Kurze Charakteristik der wichtigsten Bestandtheile des Krapps und deren Zersetzungsproducte.

Von Schunk.

(Anhang zu der Abhandlung auf S. 67 dieses Jahrg.)

Rubian ($C_{56}H_{34}O_{30}$).

Phys. Eig. Amorph, glänzend, zerbrechlich, dunkelgelb, in dünnen Lagen durchscheinend, sehr bitter, nicht zerfliesslich.

Hitze. Zersetzt sich von 130° C. an, gibt ein Sublimat von Alizarin und lässt viel Kohle.

Wasser. Sehr leicht löslich, durch Thierkohle fällbar.

Alkohol. Nicht so leicht löslich, wie in Wasser. Alkohol zieht das Rubian aus seiner Verbindung mit Thierkohle aus.

Chlor zersetzt das R. unter Bildung von Chlorrubian und Traubenzucker.

Unterchlorigsaurer Kalk liefert phthalsauren Kalk.

Concentrirte Schwefelsäure löst das R. mit blutrother Farbe und zersetzt dasselbe beim Sieden unter Schwärzung.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt beim Sieden das R. in Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubianin und Zucker.

Kochende Salpetersäure liefert mit R. Phthalsäure.

Alkalien geben mit R. blutrothe Verbindungen. Ueberschuss von ätzendem Alkali bildet dieselben Producte wie verdünnte Säure.

Ueberschüssiges Thonerdehydrat scheidet das R. aus seiner wässrigen Lösung ab.

Rubian gibt mit Kalk- und Barytwasser dunkelrothe, in reinem Wasser lösliche Niederschläge.

Gährung wird weder durch Hefe, noch durch Albumin etc. eingeleitet. Erythrozym zersetzt das R. in dieselben Producte, wie Säuren und Alkalien.

Alizarin. Formel: $C_{28}H_{10}O_8 + 6 HO$.

Phys. Eig. Krystallisirt in langen durchscheinenden, dunkelgelben Nadeln von starkem Glanze.

Hitze. Bei 100° C. verliert das A. sein Krystallwasser und wird undurchsichtig; bei 216° C. fängt es an zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei theilweise und hinterlässt viel Kohle.

A. löst sich in geringer Menge mit gelber Farbe in siedendem Wasser.

Kochender Alkohol löst Alizarin mit dunkelgelber Farbe. Die concentrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab.

A. wird von Chlor entfärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Alizarin mit gelber Farbe; beim Kochen tritt keine Zersetzung ein.

Siedende Salpetersäure zersetzt A. unter Bildung von Phthalsäure.

A. löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Lösungen in ätzenden Alkalien ändern ihre Farbe bei Luftzutritt nicht, die ammoniakalische verliert hierbei ihr Ammoniak.

Die ammoniakalische Lösung des Alizarins gibt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum purpurrothe Niederschläge.

Alaun vermehrt die Löslichkeit des A. in siedendem Wasser nicht.

Thonerde. Seine Verbindung mit Thonerde wird durch Kochen mit schwacher Aetzlauge nicht zersetzt.

Eisenoxyd fällt das A. aus seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge.

Essigsaures Blei gibt mit der Lösung des A. in Alkohol einen purpurrothen Niederschlag, der beim Stehen roth wird.

Verhalten gegen andere Metallsalze. Ammoniakalische Lösung des A. gibt purpurrothe Niederschläge mit Silber- und Kupfersalzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit essigsaurem Kupfer schön purpurroth.

Purpurin krystallisirt in kleinen orangefarbigen oder rothen Nadeln, beim Erhitzen sublimirt es, ohne viel Rückstand zu lassen, in glänzenden Schuppen und Nadeln.

Im kochendem Wasser schwach löslich mit carmoisinrother Farbe.

P. löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt theilweise beim Erkalten aus.

P. löst sich in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung bleibt beim Kochen unzersetzt.

P. zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure leichter als Alizarin unter Bildung von Phthalsäure.

Alkalien lösen das Purpurin mit hell purpurrother Farbe. Die Lösungen in fixen Aetzalkalien werden beim Stehen an der Luft entfärbt.

Die ammoniakalische Lösung des Purpurins gibt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium purpurrothe Niederschläge.

P. löst sich in kochender Alaunlösung mit carmoisinrother Farbe und wird aus derselben durch Salzsäure gefällt.

Alkoholische P.lösung gibt mit essigsaurem Blei einen purpurrothen Niederschlag, der sich beim Stehen nicht ändert und beim Kochen mit überschüssigem Bleisalz mit purpurrother Farbe gelöst wird.

Verantin. $C_{28}H_{10}O_{10}$. Amorph, pulverförmig, rothbraun, beim Erhitzen zersetzt.

In Wasser fast unlöslich.

In kochendem Alkohol löst sich V. und scheidet sich beim Erkalten als braunes Pulver wieder ab.

Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Schwärzung zersetzt.

Zersetzt von kochender starker, nicht von verdünnter

chwefelsäure. In Alkalien mit schmutzig braunrother arbe löslich.

Die ammoniakalische Lösung gibt Niederschläge mit Kalk ıd Barytsalzen.

Alkoholische V.lösung gibt mit Bleizucker einen dunkelbraun Niederschlag.

Rubiretin. $C_{28}H_{12}O_8$. — Amorph, harzähnlich, zerbrechh, undurchsichtig, dunkelbraun. Ueber 100° schmilzt es und wird ınn zersetzt.

In kaltem und heissem Wasser wenig, in kaltem Alkohol icht löslich.

In concentr. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe lösch, beim Sieden zersetzt.

Von siedender Salpetersäure wird R. in eine gelbe, in lkohol wenig lösliche Substanz verwandelt.

In Alkalien mit braunrother Farbe löslich.

Rubianin $C_{44}H_{24}O_{20}$. Krystallisirt in seidenglänzenden, citrongelben Nadeln. Gibt, in einer Röhre erhitzt, wenig gelbes, krystallinisches Sublimat und viel Kohle.

In siedendem Wasser ziemlich löslich, beim Erkalten krylisirend. Löslich in Alkohol.

R. zersetzt sich mit Chlor unter Bildung von Perchlorru- ı (?).

Zersetzt von kochender concentrirter Schwefelsäure.

Löst sich unzersetzt in kochender concentrirter Salpeterre.

Löst sich in Alkalien schwierig mit blutrother Farbe.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium und rbaryum rothe Niederschläge.

Löst sich in Eisenchlorid. Es entsteht keine Rubiacinsäure.

Die alkoholische Lösung gibt mit Bleizucker keinen Nieder-

Rubiadin $C_{32}H_{12}O_8$ krystallisirt in gelben Nadeln oder in ben, flimmernden Schuppen, oder in 4seitigen Tafeln.

eim Erhitzen verflüchtigt sich das R. gänzlich, ein Sublimat ven, glimmerähnlichen, glänzenden Schuppen gebend.

In siedendem Wasser fast unlöslich.

In Alkohol löslicher als Rubianin.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das R. eine dunkelgelbe Lösung, die beim Erhitzen gelbbraun wird.

Mit siedender Salpetersäure zersetzt es sich.

Gegen Alkalien verhält es sich, wie Rubianin.

Die Barytverbindung krystallisirt in dunkelbraunrothen, in Wasser löslichen Nadeln.

In Eisenchlorid ist das R. unlöslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag.

Rubiacin $C_{32}H_{11}O_{10}$ krystallisirt in g ..gelben Nadeln oder Tafeln mit vielem Schimmer.

Erhitzt verflüchtigt es sich gänz.ich und liefert ein Sublimat von prächtig gelben Schuppen.

In siedendem Wasser in geringer Menge löslich.

In siedendem Alkohol löslich, beim Erkalten herauskrystallisirend.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung bleibt beim Kochen unzersetzt.

Siedende verdünnte Salpetersäure löst das Rubiacin ohne Zersetzung.

In kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe löslich.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium rothe Niederschläge.

Ueberschüssiges Thonerdehydrat fällt das R. aus seiner alkoholischen Lösung.

Löst sich in Eisenchlorid mit dunkelbraunrother Farbe, beim Erhitzen bildet sich Rubiacinsäure.

Die alkoholische Lösung gibt mit Bleizucker einen dunkelrothen Niederschlag.

Rubiacinsäure $C_{32}H_{9}O_{17}$. Nicht krystallinisches citronengelbes Pulver. Gibt beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat.

In siedendem Wasser und Alkohol nur wenig löslich.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Sieden dunkler aber nicht schwarz wird.

Zersetzt sich mit siedender concentrirter Salpetersäure.

Das Kalisalz krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in langen, seidenartigen, ziegelrothen Nadeln. Die wässrige Lösung ist roth und wird durch kaustisches Kali purpurn. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung.

Die wässrige Lösung des Kalisalzes gibt mit Chlorcalcium einen krystallinischen, orangefarbigen, mit Chlorbaryum einen gelben, mit Alaun einen orangefarbenen Niederschlag.

Dieselbe färbt sich mit Eisenchlorid rothbraun, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Sie gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich beim Sieden nicht verändert, mit Kupfersulphat einen rothen, mit Quecksilberchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Rubiafin $C_{32}H_{12}O_9$ krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln und Schuppen. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig als gelbes krystallinisches Sublimat.

In siedendem Wasser sehr wenig löslich.

Löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten heraus.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung bleibt beim Sieden unzersetzt.

In siedender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Löst sich in kaustischen Alkalien mit purpurrother, in kohlensauren mit rother Farbe.

Eisenchlorid löst das R. mit dunkelbräunlicher Purpurfarbe. Beim Sieden der Lösung entsteht Rubiacinsäure.

Mit Bleizucker gibt die alkoholische Lösung einen carminrothen Niederschlag.

Mit Kupferacetat gibt dieselbe einen orangefarbigen Niederschlag.

Rubiagin krystallisirt in gelben, zu Körnern und Warzen vereinigten Nadeln. Beim Erhitzen krystallinisches Sublimat und viele Kohle.

In siedendem Wasser unlöslich.

In siedendem Alkohol leicht löslich, beim Erkalten nicht krystallisirend.

Concentrirte Schwefelsäure löst das R. mit rothbrauner Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Schwärzung.

Siedende Salpetersäure löst es; die Lösung setzt beim Erkalten glänzende, gelbe Nadeln ab.

In Alkalien, in Kalk- und Barytwasser mit blutrother Farbe löslich.

Mit Bleizucker färbt sich die alkoholische Lösung dunkelgelb, nach einiger Zeit setzt sich ein orangefarbiger körniger Niederschlag ab.

Gegen Kupferacetat verhält es sich wie Rubiafin.

Rubiansäure $C_{52}H_{29}O_{27}$ krystallisirt in citronengelben, seidenartigen Nadeln, gibt beim Erhitzen ein Sublimat von Alizarin unter Abscheidung vieler Kohle.

Löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten. Die bittere Lösung röthet Lakmus.

Ist auch löslich in Alkohol.

Die R.säure wird durch Chlor langsam zersetzt in Producte, die in Wasser löslich sind.

In concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich; beim Sieden wird die Lösung rothbraun unter Bildung von wenig schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet die R.säure beim Sieden in Alizarin und Zucker.

Siedende Salpetersäure zersetzt die R.säure mit Leichtigkeit.

In kaustischen Alkalien mit kirschrother Farbe löslich. Beim Sieden wird die Lösung purpurfarbig unter Bildung von Alizarin und Zucker. Kalicarbonat gibt seidenartige, flohbraune Nadeln des Kalisalzes.

Die wässrige Lösung der Säure gibt mit Kalkwasser einen hellrothen, mit Barytwasser einen carminrothen Niederschlag. Von essigsaurer Thonerde wird dieselbe nicht gefällt.

Löst sich in Eisenchlorid mit grünbrauner Farbe. Die Lösung enthält Chlorür.

Mit Bleizucker färbt sich die wässrige Lösung roth ohne Bildung eines Niederschlags.

Mit Bleiessig gibt dieselbe einen reichlich, rothen Niederschlag

Die alkalische Lösung reducirt Gold-, aber nicht Silbersalze.

Spaltet sich unter Einwirkung des Erythrozyms in Alizarin und Zucker.

Chlororubian $C_{44}H_{27}ClO_{24}$ krystallisirt in orangefarbigen, beim Kauen schwach bitteren Nadeln. Gibt beim Erhitzen wenig weisses krystallinisches Sublimat und viele Kohle.

Löst sich in siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in amorphen Massen ab.

Löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten. Die Lösung röthet Lakmus nicht.

Durch Chlor wird es in Perchlorrubian verwandelt.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet es beim Sieden in Chlorrubiadin und Traubenzucker.

Zersetzt sich mit siedender Salpetersäure zu einer farblosen Lösung, aus der durch Silbernitrat Chlor ausgefällt wird.

Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe. Ein Ueberschuss von ätzendem Alkali bildet Oxyrubian, einen chlorfreien Körper.

Die wässrige Lösung färbt sich roth mit Kalk- und Barytwasser. Die letztere Lösung setzt beim Kochen rothe Flocken ab und wird farblos.

Die wässrige Lösung gibt weder mit essigsaurer Thonerde, noch mit Silbernitrat einen Niederschlag.

Löst sich mit braungelber Farbe in Eisenchlorid; die Lösung wird nach und nach dunkelbraun.

Die alkoholische Lösung gibt mit Bleizucker keinen, die wässrige Lösung mit Bleiessig einen rothen Niederschlag.

Chlororubiadin ($C_{32}H_{12}ClO_9$) krystallisirt in kleinen gelben Nadeln und Schuppen. Gibt beim Erhitzen viel Kohle, saure Dämpfe und wenig krystallinisches Sublimat.

In siedendem Wasser unlöslich.

Löst sich in siedendem Alkohol; die Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab und röthet Lakmus.

Chlor verwandelt es in eine dunkelgelbe, amorphe, harzige, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Masse.

Löst sich in concentirter Schwefelsäure mit Orangefarbe, die Lösung wird beim Sieden dunkelpurpurfarbig.

Löslich in kalter Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. Die Lösung gibt mit Silbernitrat erst beim Sieden Chlorsilber.

Fixe ätzende Alkalien lösen es mit purpurrother, Ammoniak und kohlensaure Alkalien mit blutrother Farbe.

Die durch doppelte Zersetzung gebildete Barytverbindung krystallisirt aus Wasser in langen, rothen, fächerförmig an einander gereihten Nadeln.

Die weingeistige Lösung gibt keinen Niederschlag mit essigsaurer Thonerde.

Es löst sich nicht in Eisenchlorid.

Die alkoholische Lösung gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Dieselbe wird durch Kupferacetat reichlich hellbraun gefällt.

Perchlororubian ($C_{44}H_{6}Cl_{9}O_{18}$) krystallisirt in farblosen durchsichtigen, flachen, vierseitigen, irisirenden Tafeln. Langsam erhitzt, verflüchtigt es sich gänzlich und gibt ein Sublimat von glänzenden, glimmerartigen Schuppen. Plötzlich erhitzt, zersetzt es sich mit schwacher Verpuffung.

Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, beim Erkalten krystallisirend.

Concentrirte Schwefelsäure löst es; die Lösung wird beim Sieden nicht zersetzt.

Salpetersäure von 1,52 löst es, beim Sieden bleibt es unzersetzt.

Es ist unlöslich in Alkalien.

Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Ueber die optischen Eigenschaften des Alizarins und Purpurins.

Von Stokes.

(Qu. J. of Chem. Soc. Oct. 1859.)

Die optischen Eigenschaften des Alzarins und mehr noch die des Purpurins sind sehr charakteristisch. Die Kenntniss derselben ist

so wichtiger, als ihre Beobachtung nur eine unvollkommene Rein-
t der betreffenden Substanzen erheischt.

Auflösung von Purpurin in Kali- oder Natroncar-
nat. Lässt man weisses Licht durch eine derartige Lösung, (de-
Concentration nach der Weite des Gefässes, in welchem sie ent-
ten ist, geregelt sein muss,) und dann durch einen Spalt fallen,
betrachtet es durch ein Prisma, so sieht man zwei, bei geeigneter
centration der Lösung vollkommen schwarze Absorptionsstreifen
grünen Theile des Spectrums. Zwischen diesen befindet sich
es Licht, das, obwohl an sich schwach, doch neben den dunkeln
eifen glänzend erscheint.

Lösung von Purpurin in Alaunlösung. Diese Lösung
t dieselben Absorptionserscheinungen, wie die alkalische, ist aber
serdem in hohem Grade fluorescent. Das fluorescirende Licht ist
, erscheint aber gewöhnlich, durch die Flüssigkeit betrachtet
ge. Mischt man eine alkalische Lösung von Purpurin mit alka-
ier Alaunlösung (durch Mischen von Alaun-, Weinsteinsäure- und
alösung zu erhalten), so erhält man ebenfalls eine stark fluoresci-
de Flüssigkeit.

Lösung des P. in Schwefelkohlenstoff. Diese Lösung
t 4 Absorptionsstreifen, von denen der 2te und 3te am deutlich-
i ist; der vierte ist kaum bemerkbar.

Die Lösung des P. in Aether gibt ein Spectrum mit 2 Ab-
ptionsstreifen. Die Lösung zeigt schwache Fluorescenz, die aber
gewöhnlichen Beobachtungsmitteln nicht nachgewiesen werden
in.

Alkalische Lösung von Alizarin. Eine Lösung des
arins in kaustischen oder kohlensauren fixen Alkalien oder in
moniak zeigt bei der optischen Analyse ein charakteristisches Spec-
m mit einem Absorptionsstreifen im Gelb, und einem andern
mäleren zwischen Roth und Orange. Ein dritter Streifen bei E
n wegen der allgemeinen Dunkelheit dieses Theils des Spectrums
im erkannt werden.

Die Lösungen des Alizarins in Aether oder Schwefelkohlenstoff
gen nichts Bemerkenswerthes. Man beobachtet eine allgemeine
sorption des brechbareren Theils des Spectrums aber Nichts von

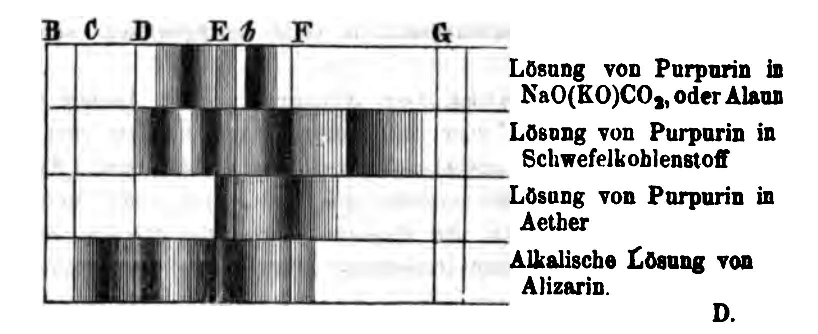
der für Purpurin charakteristischen Abwechslung zwischen verhältnissmässiger Helligkeit und Dunkelheit.

Optische Nachweisung von Purpurin und Alizarin. Die optischen Eigenschaften dieser beiden Substanzen sind so charakteristisch, dass die Erzeugung eines Spectrums mit nur einer der oben erwähnten Lösungen eine Verwechslung mit irgend welchem andern Körper unmöglich machen würde.

Was das Purpurin angeht, so können die kleinsten Spuren desselben mitten unter einer Masse fremder Substanzen optisch erkannt werden. Zu diesem Zwecke wird am besten Alaunlösung angewandt, weil die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen bei Gegenwart von Alaun den Theil des Spectrums, wo die charakterischen Streifen erscheinen, nicht auslöschen. Der Verf. hat so in den Wurzeln von mehr als 20 Rubiaceen - Species Purpurin nachgewiesen, obgleich er jedesmal nur sehr kleine Mengen Substanz anwandte.

Die Auffindung des Alizarins vermittelst des optischen Charakters seiner alkalischen Lösung ist weniger leicht, da viele der gewöhnlichen Verunreinigungen das Spectrum in der Art theilweise auslöschen, dass nur der zwischen Roth und Orange liegende Streifen sichtbar bleibt. Da nun dieser an sich nicht sehr deutlich ist, so entgehen kleine Mengen von Alizarin leicht der Beobachtung. —

Die folgende Figur zeigt die genauere Lage der Absorptionstreifen.



D.

Trennung der Magnesia von den Alkalien.

Von G. Chancel.

Compt. rend. L. 94. (9. Januar 1860.)

Der Verfasser wendet bei der Trennung der Magnesia von den Alkalien die von ihm kürzlich beschriebene Bestimmungsmethode der Phosphorsäure an[1]).

Da die von ihm vorgeschlagene gleichzeitige Anwendung des salpetersauren und kohlensauren Silberoxyds die Ausscheidung der Phosphorsäure mit ebensogrosser Leichtigkeit als Schärfe bewerkstelligt, so bestimmt er die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia, die einzige Bestimmungsmethode dieser Base, welche nichts zu wünschen übrig lässt. Die Magnesia wird in Gegenwart von Salmiak und freiem Ammoniak durch chemisch reines phosphorsaures Ammoniak niedergeschlagen.

Letzteres Reagens wird am besten auf folgende Weise dargestellt. Man suspendirt in Wasser gut ausgewaschenes und frisch gefälltes dreibasisch-phosphorsaures Bleioxyd, leitet überschüssiges Schwefelwasserstoffgas hindurch und sättigt mit Ammoniak die vom Schwefelblei abfiltrirte und etwas eingedampfte Flüssigkeit[2]).

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird wie gewöhnlich durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt und gewogen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Alkalien, die Ammoniaksalze und die überschüssige Phosphorsäure. Man verdampft zur Trockene und glüht vorsichtig zur Vertreibung der Ammoniaksalze. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und dann mit salpetersaurem Silberoxyd und einem leichten Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd versetzt. Sind die Alkalien an Chlor gebunden, so braucht man sich

---

1) Compt. rend. XLIX. 997.

2) Bei Anwendung der Methode von Heintz (Pogg. Ann. LXXIII. 119), welche im Wesentlichen dieselbe ist, wie die von Chancel, nur statt des Silbers das billigere Blei zur Abscheidung der Phosphorsäure empfiehlt, bedienen wir uns stets der reinen Phosphorsäure und des freien Ammoniaks statt des Ammoniaksalzes. Die Red.

durch den bei Zusatz des salpetersauren Silberoxyds entstandenen Niederschlag von Chlorsilber nicht stören zu lassen, da derselbe keineswegs die Einwirkung des kohlensauren Salzes noch die Ausscheidung der Phosphorsäure verhindern kann; bloss muss man Sorge tragen, dass nach Entfernung des Chlors ein noch hinreichender Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd in der Flüssigkeit zurückbleibe. Sobald das phosphorsaure Silberoxyd sich abgesetzt und die Flüssigkeit klar und vollkommen neutral geworden, wird abfiltrirt und das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt. Die Alkalien befinden sich somit in einer von jedem fremden fixen Stoff befreiten Flüssigkeit und lassen sich leicht nach den gewöhnlichen Methoden bestimmen.

S.

Chemische Untersuchung der Hermannsborner Stahl- und Sauerquellen.

Von Dr. W. von der Mark.

Dortmund bei W. Crüwell.

Der Verf. hat die Mineralquellen bei Pömbsen (Kr. Höxter in Westphalen) untersucht, und theilen wir das Ergebniss seiner Analyse mit.

In einem Pfunde = 16 Unzen = 7680 Gran sind enthalten in Granen:	Stahlbrunnen.	Sauerbrunnen.
Schwefelsaures Kali	0,0398	—
„ Natron	0.2875	0,2465
Schwefelsaure Magnesia	1,8606	0,2257
„ Kalkerde	3,5063	0,2173
Chlornatrium	0,0506	0,0583
Kohlensaure Magnesia	0,0230	0,0990
„ Kalkerde	3,8412	1,5828
Kohlensaures Manganoxydul	0,0536	0,0245
„ Eisenoxydul	0,3975	0,0829
Thonerde	0,0519	—
Kieselsäure und Sand	0,3749	0,2702
Organische Substanzen	0,0950	0,0514
Summa aller festen Bestandtheile	10,5819	2,8584
Kohlensäure in Kubikzollen	36,83	35,34

Die Temperatur der Quellen fand der Verf. am 3. Aug. beim Stahlbrunnen 9° R. und beim Sauerbrunnen 9°, 7 R., während das Thermometer 18° im Schatten zeigte.

Das specifische Gewicht fand er beim Stahlbrunnen = 0,9969, nach 24stündigem Stehen in einem Glase mit aufgeschliffener Glasplatte = 1,0022.

Bei dem Sauerbrunnen fand er das spec. Gewicht = 0,9969
nach 15 Minuten aber 0,9990
und nach 24 Stunden 1,0011.

Aus der Vergleichung mit ähnlichen Quellen findet der Verf., dass

1) Der Hermannsborner Stahlbrunnen

a) mehr Eisen wie Driburg, Horste, Meinberg und Tatenhausen, und beinahe so viel wie die Pyrmonter Trinkquelle enthält;

b) ferner, dass er weniger Gyps und kohlensauren Kalk, wie Pyrmont, Driburg und die Meinberger Sternquelle;

c) endlich, dass der Stahlbrunnen mehr Kohlensäure wie Horste, Meinberg und Tatenhausen enthält.

2) Dass der Stahlbrunnen hinsichtlich des Eisengehaltes, den Quellen von Spaa ungefähr gleichsteht, aber dieselben durch einen grösseren Kohlensäuregehalt übertrifft, während die Schwalbacher Quellen mehr Eisen und der dortige Paulinenbrunnen auch eine geringe Menge Kohlensäure mehr enthält.

3) Der Hermannsborner Sauerbrunnen zeichnet sich durch geringen Gehalt an festen Bestandtheilen neben einer reichen Menge Kohlensäure aus. Sein Eisengehalt steht demjenigen des Horster und Meinberger Wassers fast gleich, und wird nicht nur ein angenehmes Getränk, sondern auch für solche Individuen, denen eine grosse Menge Eisen nicht zusagt, ein passendes Heilmittel sein. L.

Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums.

Von J. W. Mallet.

Sill. Am. J. XXVIII. 349. — Ann. Chem. Pharm. CXIII. 244.

Mallet hat früher[1]) das Aequivalentgewicht des Lithiums aus dem Chlorlithium zu 6,95 bestimmt, darauf wurde es von L. Troost[2]) aus dem kohlensauren Lithion zu 6,5 bestimmt. Mallet hat jetzt um seine frühere Bestimmung zu controliren bestimmt, wie viel BaCl + 2HO nöthig sei, um eine bekannte Menge schwefelsaures Lithion zu zersetzen. Er fand, dass 1 Aeq. wasserfreies schwefelsaures Natron 121,80 Thle. und 1 Aeq. schwefelsaures Magnesia 122,12 Thle. BaCl + 2HO zur Zersetzung gebrauchten, (das berechnete Aequivalentgewicht von BaCl + 2HO ist = 122,1).

3,8924 Grm. LiO, SO_3 brauchten 8,6323 grm. Ba Cl + 2HO
4,6440 „ „ 10,2940 „ „ „

Das Aequivalentgewicht des Lithiums berechnet sich hiernach:
für den ersten Versuch zu 6,92 und 6,95
„ „ zweiten „ „ 7,07 „ 7,09.

Der Verf. meint deshalb, man könne das Aequivalentgewicht des Lithiums ebenso wie Dumas[3]) = 7 setzen. L.

Ueber einige Eigenschaften des Nickels.

Von Ch. Tissier.

Compt. rend. L. 104. (9. Januar 60.)

Das Nickel, das sowohl in der Berzelius'schen elektro-chemischen Reihe als auch in den Classificationen von Ampère und Thénard dem Eisen durch sein Atomgewicht und die Aehnlichkeit seiner

1) Sill. Am J. XXII. 349. — Ann. Ch Pharm. CI. 370.
2) Ann. ch. phys. LI. 108.
3) Diese Zeitschr. III. 118.

rbindungen so nahe kommt, entfernt sich von demselben, wenn man Widerstand, den es der Einwirkung der meisten chemischen entien entgegensetzt, in Betracht zieht. Man hatte bis jetzt, seiner ktro-chemischen Stellung gedenkend, allgemein angenommen, das kel schlage, nach Art des Eisens oder Zinks, das Kupfer aus sei- Lösungen nieder, dies ist aber, den sorgfältigen Versuchen des fassers zufolge, keineswegs der Fall.

Das geschmolzene Nickel wird, mit Ausnahme von Salpetersäure, sehr schwach von den Säuren in der Kälte angegriffen. Im Ver- ich mit Eisen, Zink, Kupfer, Blei und Zinn steht es also weit über selben und nähert sich sehr dem Silber, welches auch nur durch petersäure stark angegriffen wird. Die durch Wertheim be- mte Tenacität (absolute Festigkeit) des Nickels verhält sich zu des Eisens wie 90 zu 70. Das chemisch reine Nickel wäre also die zahlreichen Anwendungen, deren es in der Industrie fähig ist r zu empfehlen. S.

---

eber die Einwirkung der Alkalihydrate auf die Salpeter-säure-Aetherarten

ilt *Berthelot* (Compt. rend. XLIX. 212 und Ann. Ch. Pharm. III. 80) mit, dass sich, wie er diess früher schon für das Brom- yl (bei sehr langem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 125°) bachtete, auch bei der Salpetersäure-Aetherarten unter gewissen ständen nicht Alkohol sondern Aether bilde. Salpetersaures Me- l mit ein wenig Wasser und einem Stückchen Kalihydrat in eine Quecksilber abgesperrte Röhre gebracht, zeigt nach 2 bis 3 Ta- anfangende Gasentwicklung, die während einiger Wochen andauert. s entwickelte Gas war Methyläther und betrug $^5/_6$ von der aus dem ewandten Quantum berechneten Menge.

Salpetersaures Aethyl zersetzt sich schwieriger. Sehr verdünnte lilauge bewirkt selbst nach 35stündigem Erhitzen in zugeschmolze- Röhren eine nur unvollständige Zersetzung, das Produkt ist dann Alkohol. Festes Kalihydrat scheidet Alkohol und Aether und

dabei in reichlicher Menge eine humusartige Substanz aus. Schwefligsaures Aethyl giebt unter denselben Umständen nur Alkohol.

E.

Ueber die Identität des Aethylidenchlorürs und des Chlorürs des gechlorten Aethyls.

F. Beilstein (Compt. rend. XLIX. 134. — Ann. Ch. Pharm. CXIII. 110) hat durch eine Anzahl von Versuchen das interessante Resultat erhalten, dass das von Wurtz durch Einwirkung von PCl_5 auf Aldehyd dargestellte $C_4H_4Cl_2$ (Aethylidenchlorür) mit dem von Regnault dargestellten Chlorür des gechlorten Aethyls C_4H_4Cl,Cl nicht isomer, sondern identisch ist. E.

Bibliographie.

Andriessen, A., Lehrbuch der unorganischen Chemie für Schulen. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1 $^{2}/_{3}$ Rthlr.

Baer, W., die Chemie des praktischen Lebens. 15. u. 16. Liefer. Leipzig, O. Wigand. à $^{1}/_{4}$ Rthlr.

Eisenstuck, C. M., über die flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Sehnde bei Hannover. Göttingen, Vandenhoek u. Ruprecht. 12 Ngr.

Elsner, L., Sachregister zu den ersten acht Heften der chemisch-technischen Mittheilungen. Berlin, Springer. 12 $^{1}/_{2}$ Ngr.

Encyklopädie, allgemeine, der Physik. Bearbeitet von C. W. **Brix**, G. **Decher**, F. C. O. v. **Feilitzsch** u. s. w. Herausg. v. G. **Karsten**. 6. Lfg. Leipzig, Voss. 2 $^{2}/_{3}$ Rthlr.

Espenschied. Ueber das Stickstoffselen. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. 8 Ngr.

Gerding, Th., Illustrirte Gewerbe-Chemie, oder die Chemie in ihrer Beziehung zur allgemeinen Kunst- und Gewerbethätigkeit. 4 — 5. Liefrg. Göttingen, Vandenhoek u. Ruprecht. à $^{1}/_{3}$ Rthlr.

Gottlieb, J., Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der östreichischen, preuss. u. sächs. Pharmakopöen. 2. Bd. 2. Hälfte. Berlin, Renger. 2 Rthlr.

Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie. 2. Aufl. red. von H. v. **Fehling**. 2. Bd. 2. Abthl. 3—5. Lfrg. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à $^{2}/_{3}$ Rthlr.

Hartig, E., Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig, Engelmann. 3 Rthlr.

Hartmann, C., Handbuch der Eisenhüttengewerkskunde, oder systematische Darstellung der Roheisen-, Stabeisen- und Stahlfabrikation auf ihrem jetzigen Standpunkte. 1. Liefrg. Leipzig, Gerhard. 2 Rthlr.

Hübner, H., über das Acrolein. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. 8 Ngr.

Koeppelin, D., Fabrication des tissus imprimés. 1. Partie. Paris, Lacroix et Baudry. 10 fr.

Muspratt, Sh., theoretische, praktische u. analytische Chemie in Anwendung auf Künste u. Gewerbe. Frei bearb. von F. Stohmann. 3. Bd. 17. u. 18. Lfrg. Braunschweig, Schwetschke et Sohn. 12 Ngr.

Neucourt, Etudes sur les nodules de chaux phosphatée de la Meuse. Paris, V. Bouchard-Huzard.

Neumann, A., die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer nebst Beschreibung der hierzu gehörigen Apparate. Querfurt, Schmid. 8 Ngr.

Peclet's vollständiges Handbuch Wärme und ihre Anwendung in Künsten und Gewerben. Nach der 3. Aufl. deutsch bearbeitet von C. Hartmann. 1. Lfrg. Leipzig, Gerhard. 1 $^1/_2$ Rthlr.

Reveil, O., Introduction à un cours de toxicologie dans une école de pharmacie. Paris, A. Henry Noblet.

Uhrlaub, C. G., die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Göttingen, Vandenhoek u. Ruprecht. 6 Ngr.

Zimmermann, W. F. A., Chemie für Laien. 33 — 34. Lfrz. Berlin, Hempel. á $^1/_4$ Rthlr.

— — — Humboldt - Buch. 3. Abth. Berlin, Hempel. $^1/_3$ Rthlr.

Ziurek, O. E., Elementar-Handbuch der Pharmacie mit Berücksichtigung der sämmtlichen deutschen Pharmakopöen und Medicinalordnungen. 2. Abthl. Erlangen, F. Enke. 3 $^2/_3$ Rthlr.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten L. Carius in Heidelberg.

(Eingesandt am 25. Febr.)

Ueber die Sulfonaphtalinsäure.

Von Prof. Kimberly aus North-Carolina.

Bekanntlich nimmt man nach dem Vorgange von Kolbe an, die Derivate des Naphtalins seien Verbindungen des Radicales $C_{10}H_7'$ [1]; die seit jener Zeit besonders über die Amide dieser Gruppe ausgeführten Untersuchungen haben die Analogie der Derivate des Naphtalins mit denen des Benzol's, die jener Annahme von Anfang zu Grunde lag, noch mehr bestätigt, und es unzweifelhaft gemacht, dass die Körper der Naphtalingruppe als Derivate eines Alcohols zu betrachten seien, der dem Phenylalcohol wohl sehr ähnlich ist. Wenn man unter Radical den bei chemischen Reactionen gleichsam unangegriffenen Rest versteht, so schliesst sich ein Theil der Naphtalin-Derivate dem Alcohol $O\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7'}{H}$, ein anderer dem zweisäurigen Alcohol $O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6''}{H_2}$ an, und zur Bestätigung dieser Ansicht fehlt nur noch die Darstellung der beiden Alcohole selbst.

Der in neuerer Zeit mit so grossem Erfolge zur Darstellung von Alcoholen befolgte Weg der Behandlung der Jodverbindungen der Alcoholradicale mit Silbersalzen und Zersetzen der gebildeten Aether mit Kalihydrat würde auch hier ohne Zweifel sicher zum Ziele führen, liess sich jedoch nicht befolgen, da das Jodnaphtyl $J\,C_{10}H_7$ oder

---

1) $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$.

eine andere Jodverbindung des Naphtalins bis jetzt nicht erhalten werden konnte. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Dr. Carius einen andern Weg eingeschlagen, der freilich nicht zur Darstellung des Alcohols geführt hat, der aber die Darstellung und Untersuchung einiger neuer Verbindungen nothwendig gemacht hat, die nicht ohne Interesse sind.

Die Untersuchungen von Carius über schwefligsaures Aethyl und seine Homologen haben gezeigt, dass diese Aether nicht allein durch Einwirkung der der schwefligen Säure correspondirenden Chloride: Cl_4S, Cl_2SO und Cl_2S_2 auf Alcohole, sondern auch aus der einem jeden Aether correspondirenden Aethersäure, z. B. der äthylschwefligen Säure durch Ueberführung in das Chlorid $ClC_2H_5SO_2$ und aus letzterem durch Behandlung mit Alcohol erhalten werden können. Es liess sich daher als wahrscheinlich erwarten, dass, wenn die Sulfonaphtalinsäure der äthylschwefligen Säure analog wäre, aus einem ihr correspondirenden neutralen Aether der Naphtylalcohol darzustellen wäre.

Das Chlorür der Sulfonaphtalinsäure $= ClC_{10}H_7SO_2$ entsteht durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfonaphtalinsäure oder ein Salz derselben neben Chlorwasserstoff oder Chlormetall und Phosphoroxychlorid, also nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7,H,SO_3 + PCl_5 = \frac{ClC_{10}H_7SO_2}{ClH} + Cl_3PO.$$

Das Chlorür krystallisirt aus Aether in farblosen, microscopischen rhombischen Blättchen oder nach dem Schmelzen in blättrigen Massen mit kugelförmiger Absonderung; es fühlt sich fettig an, ist geruchlos und schmilzt bei 65°,0, erstarrt aber bei einer oft viel niedrigeren Temperatur, die übrigens veränderlich scheint; es löst sich sehr leicht in Phosphoroxychlorid, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorür wird durch Wasser erst beim Kochen langsam in Chlorwasserstoff und Sulfonaphtalinsäure, durch Kalihydrat dagegen rasch in analoger Weise zerlegt. Das Chlorür löst sich in Alcohol sehr reichlich, bildet aber schon in der Kälte allmälig, rasch beim Erwärmen Chlorwasserstoff und

sulfonaphtalinsaures Aethyl $= C_{10}H_7, C_2H_5, SO_3$, nach der Gleichung: $ClC_{10}H_7SO_2 + O\frac{C_2H_5}{H} = ClH + C_{10}H_7, C_2H_5, SO_3$, während die entstehende Chlorwasserstoffsäure die Bildung von Chloräthyl und Wasser und letzteres die Bildung von Sulfonaphtalinsäure aus noch unzersetztem Chlorür veranlasst.

Reines sulfonaphtalinsaures Aethyl ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe flüssig, und wird, frisch dargestellt beim Abkühlen selbst weit unter 0° nicht fest, sondern bleibt durchsichtig und zähe; war es bei der Darstellung nicht über 50° erhitzt, so erstarrt es nach einigen Tagen, wenn er stärker erhitzt war aber erst nach Wochen oder Monaten bei + 5 bis 12° zu warzenförmig vereinigten zugespitzten Blättchen, die immer butterartig weich bleiben.

Der Aether zersetzt sich bei der Destillation, lässt viel kohligen Rückstand und entwickelt schweflige Säure und viel Naphtalin. Kalihydrat in wässriger oder weingeistiger Lösung zerlegte ihn sehr rasch in sulfonaphtalinsaures Kali und Aethylalcohol, Wasser scheint die analoge Zersetzung nur zu bewirken, wenn es zu der alcoholischen Lösung des Aethers gesetzt wird. Beim Erhitzen des Aethers mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° wird er ohne Nebenproducte in Aethylalcohol, Naphtalin und Schwefelsäure zerlegt, die beiden eben genannten Zersetzungen sind daher wiedergegeben durch die Gleichungen:

$$C_{10}H_7, C_2H_5, SO_3 + O\frac{K}{H} = C_{10}H_7, K, SO_3 + O\frac{C_2H_5}{H}$$

$$C_{10}H_7, C_2H_5, SO_3 + \left(O\frac{H}{H}\right)_2 = O\frac{C_2H_5}{H} + C_{10}H_7, H + SH_2O_4.$$

Phosphorsuperchlorid zerlegt den Aether leicht in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und das Chlorür der Sulfonaphtalinsäure.

Amid der Sulfonaphtalinsäure $= NC_{10}H_7H_2, SO_2$. Dieses Amid entsteht ganz ähnlich wie das Amid der phenylschwefligen Säure durch Behandlung des Chlorürs mit wässriger Ammoniakflüssigkeit, wobei sich dieses unter Erwärmung in eine lebhaft gelbe Masse verwandelt, die beim Trocknen graugelb oder blassröthlich wird, und aus Alcohol beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in

microscopischen Krystallen, die wie es scheint tetragonale Pyramiden sind, erhalten werden kann.

Das Amid schmilzt in kochendem Wasser und wird über 100° zersetzt; es löst sich leicht in Aether und Alcohol, und letztere Lösung wird beim langsamen Verdunsten syrupartig, ehe sie anfängt Krystalle abzusetzen; es löst sich ebenfalls und unzersetzt in Ammoniakflüssigkeit und concentrirter Salzsäure.

Das Amid wird beim Erwärmen mit concentrirter Lösung von Kalihydrat unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von sulfonaphtalinsaurem Kali zerlegt. Wässrige Lösung von salpetrigsaurem Kali entwickelt mit dem Amid beim Erwärmen Stickgas, und gibt neben kleinen Mengen einer beim Erhitzen verpuffenden harzartigen Substanz sulfonaphtalinsaures Kali.

In dem Amide der Sulfonaphtalinsäure lassen sich noch 2 At. H durch andere Radicale ersetzen, genau wie diess bei dem Amide der phenylschwefligen Säure der Fall ist.

Silberverbindung des Amides $= NC_{10}H_7, HAg, SO_2$. Diese Verbindung krystallisirt in microscopischen Krystallen aus einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung von dem Amide und salpetersaurem Silberoxyd beim Verdunsten des Ammoniaks an der Luft. Sie ist leicht löslich in Alcohol und wird im Sonnenlichte oder beim Erwärmen, auch in Lösung, unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Benzoylverbindung des Amides $= NC_{10}H_7, HC_7H_5O, SO_2$. Man erhält diese Verbindung durch Erwärmen von dem Amide mit Chlorbenzoyl, so lange noch Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Rückstand giebt aus Weingeist umkrystallisirt microscopische Säulchen. Wird die Lösung dieser Verbindung in Alcohol mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so bildet sich beim Verdunsten des Ammoniaks an der Luft ein flockiger unter dem Microscop aus farblosen amorphen Kügelchen bestehender Niederschlag, der die Silberbenzoylverbindung des Amides $= NC_{10}H_7, AgC_7H_5O, SO_2$ ist. Man erhält die Verbindung in zierlichen microscopischen Nadeln krystallisirt, wenn man die zur Darstellung gemischte Lösung mit überschüssiger concentrirter Essigsäure versetzt und längere Zeit ge-

linde erwärmt; beim Kochen wird die Verbindung unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Heidelberg, den 20. Jan. 1860.

Ueber die Aether der schwefligen Säure.

Von *L. Carius.*

Die der äthylschwefligen Säure in Zusammensetzung correspondirenden Säuren mit ihren Derivaten zeigen mehrere Eigenthümlichkeiten, welche durch die bisher bekannten Untersuchungen nicht erklärt wurden. Die Säuren einer Gruppe entstehen durch Oxydation von Mercaptanen, die der zweiten durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Hydrüre von Alcoholradicalen, wie Benzol.

Ich hatte früher gefunden, dass schwefligsaures Aethyl mit Kalihydrat in absolutem Alcohol äthylschwefligsaures Kali und Alcohol neben schwefligsaurem Salz und Alcohol gebe, während das sulfonaphtalinsaure Aethyl, (das schwefligsaure Trichlormethyl-Amyl verhält sich hier wie gegen Phosphorsuperchlorid dem sulfonaphtalinsauren Aethyl analog) und ebenso die Säuren beider Gruppen mit Kalihydrat kein schwefligsaures Salz und Alcohol bilden.

Als zweite besonders bemerkenswerthe Verschiedenheit ist das Verhalten der neutralen Aether gegen Phosphorsuperchlorid zu betrachten; das schwefligsaure Aethyl bildet damit direct Chlorthionyl und Chloräthyl, das sulfonaphtalinsaure Aethyl giebt ein noch ein Alcoholradical enthaltendes Chlorür $ClC_{10}H_7SO_2$. Solche intermediäre Chlorüre bilden mit Phosphorsuperchlorid überhaupt die Säuren und neutralen Aether der Phenylgruppe, dagegen nur die Säuren der Aethylreihe. Diese intermediären Chloride von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\R\end{matrix}$ erscheinen ebnso als die Chloride der Säuren, wie als die der aus Chlorthionyl erhaltenen neutralen Aether, obgleich sie selbst nicht aus Chlorthionyl und Alcohol dargestellt werden können, indem sie mit Alcoholen neutrale Aether bilden, die identisch mit den aus Chlorthionyl erhalten sind, und ebenso wie diese mit wässrigem Kalihydrat schweflige Säure und Alcohol und mit Phosphorsuperchlorid, Chlor-

thionyl und Chlorür des Alcoholradicals bilden. Dieses Verhalten der intermediären Chloride liess vermuthen, dass sie unter günstigen Umständen mit Phosphorsuperchlorid auch Chlorthionyl geben würden, und es ist mir gelungen, diese Reation für alle diese Chloride zu bestätigen. Zwei der Chloride, das von mir neu dargestellte Methylthionchlorid und die Aethylverbindung zerfallen bei längerem Aufbewahren von selbst in schweflige Säure und Chlormethyl oder Chloräthyl. Eine diesem Zerfallen ganz ähnliche Reaction habe ich schon früher für das Trichlormethylthionchlorür nachgewiesen, welches unter Umständen in Berührung mit Alcohol in schweflige Säure und zweifach Chlorkohlenstoff zerfällt, es muss daher auffallen, dass dieses Chlorür das einzige der ganzen Gruppe ist, welches mit Phosphorsuperchlorid nicht Chlorthionyl liefert; es erleidet damit erst gegen 200° eine sehr complicirte Zersetzung unter Bildung von Chlorschwefel und wahrscheinlich Chlorsulfuryl.

Die beiden neuen Reactionen sind durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$1)\ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} SO \\ C_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \frac{Cl_2SO}{ClC_2H_5} + Cl_3PO,$$

$$2)\ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} SO \\ C_2H_5 \end{matrix} = \frac{OSO}{ClC_2H_5}.$$

Das Chlorür der äthylschwefligen Säure zersetzt sich nach der Gleichung 1) mit Phosphorsuperchlorid im zugeschmolzenen Rohr schon bei etwa 120°, und erleidet ferner beim Aufbewahren im vollkommen reinen Zustande und im zugeschmolzenen Rohr bei mittlerer Temperatur die Zerlegung nach der Gleichung 2) mit der Zeit, wobei unter Braunfärbung eine unwägbare Menge kohliger Substanz abgeschieden wird.

Vollkommen analog dem Chlorür der äthylschwefligen Säure verhält sich das Chlorür der methylschwefligen Säure $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} SO \\ CH_3 \end{matrix}$, welches ich aus dieser Säure mit Phosphorsuperchlorid dargestellt habe. Dieses Chlorür ist, frisch dargestellt eine farblose bei 150 bis 153° siedende, den neutralen schwefligsauren Aethern ähnlich, aber zugleich scharf und zum Niesen reizend riechende Flüssigkeit, die mit

Phosphorsuperchlorid sehr leicht, und für sich noch leichter als die Aethylverbindung in der angedeuteten Weise zerfällt.

Das von Kimberly dargestellte Naphtylthionchlorid (Chlorür der Sulfunaphtalinsäure) $\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\C_{10}H_7\end{matrix}$ mit Phosphorsuperchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 15 ° erhitzt, zerfällt gerade auf nach Gleichung 1 in Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl und Chlornaphtyl = $ClC_{10}H_7$. Letzteres Chlornaphtyl ist identisch mit dem von Laurent aus Naphtalin mit Chlorgas und Zersetzen der Verbindung $Cl_2C_{10}H_8$ mit alcoholischer Kalilauge erhaltenen Chlornaphtalin und gleicht demselben im Siedepunkte und specifischem Gewichte. Wahrscheinlich wird man aus dem Naphtylthionchlorid oder der naphtylschwefligen Säure mit Jodphosphor das Jodnaphtyl, $JC_{10}H_7$, und daraus den Naphtylalcohol erhalten können.

Da die naphtylschweflige Säure der phenylschwefligen Säure so vollkommen analog ist, so wird sich das Chorür der letztern auch ohne Zweifel gegen Phosphorsuperchlorid ähnlich dem Chlorür der erstern verhalten; an die phenylschweflige Säure werden sich ferner die derselben homologen Verbindungen anschliessen, und man kann daher sagen, dass alle neutralen und alle sauren schwefligsauren Aether mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid, Chlorthionyl und Chlorüre von Alcoholradicalen oder diese und Chlorwasserstoff geben.

Die vorstehenden Reactionen zeigen, dass wir um das chemische Verhalten der besprochenen Körper anschaulich zu machen, ihnen zwei verschiedene Formeln geben müssen. Will man die Entstehung der naphtylschwefligen Säure und das Verhalten ihres Aethyläthers gegen Wasser in höherer Temperatur zeigen, so müssen sie die von Kekulé vorgeschlagenen Formeln, in denen das Radical SO_2'' abgesondert ist, haben, also z. B.:

$$O\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_6H_5,\ H\end{matrix}\right.\qquad\qquad O\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_{10}H_7,\ C_2H_5.\end{matrix}\right.$$

Dagegen muss man die Gruppe SO″ absondern, um ihr Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid anschaulich zu machen, z. B.:

$$O_2\left\{\begin{matrix}SO\\C_6H_5,\ H\end{matrix}\right.\qquad\qquad \left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}SO\\C_{10}H_7\end{matrix}\qquad\qquad \begin{matrix}O\\N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO\\C_{10}H_7\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right.$$

Ich halte es für zweckmässiger, den letzten Formeln den Vorzug zu geben, besonders da sie die ganze Gruppe von analogen Körpern zusammenfasst. Die Verschiedenheit im Verhalten dieser Körper ist ohne Zweifel wesentlich abhängig von den in ihnen enthaltenen Alcoholradicalen, nicht aber von einer verschiedenen Constitution; es wird diess besonders schön durch das Verhalten des schwefligsauren Trichlormethyl-Amyls gezeigt, welches sich nicht dem schwefligsauren Methyl oder Amyl, sondern dem sulfonaphtalinsauren Aethyl ähnlich verhält.

Will man die Bildungsweise, z. B. der phenylschwefligen Säure erklären, so kann Diess geschehen, indem man sich 1 At. Sauerstoff des Radicals der Schwefelsäure in anderer Weise gebunden denkt; dieses eine Atom Sauerstoff würde dann unter Wasserbildung mit 1 At. H des Schwefelsäurehydrates und dem 1 At. H des Benzols fortgenommen:

$$\begin{array}{r|l} O_2\,SO & O \\ H & H \\ \hline C_6H_5 & H \\ & \end{array}\ \text{vor}$$

nach

In ähnlicher einfacher Weise erklären sich noch andere Reactionen der Schwefelsäure, z. B. die Bildung von schwefliger Säure bei Behandlung mit manchen Metallen; es entsteht zuerst saures schwefligsaures Salz und Metalloxydhydrat, die durch die überschüssige Schwefelsäure in schweflige Säure, Wasser und schwefelsaures Salz zerlegt werden:

$$\begin{array}{r|l} O_2\,SO & O \\ H & H \\ \hline Zn & Zn \\ & \end{array}\ \text{vor}$$

nach

Mit der phenylschwefligen und naphtylschwefligen Säure stehen ohne Zweifel in engem Zusammenhange die für beide Gruppen bekannten, sogenannten Disulfosäuren; ich hoffe über die chemischen Beziehungen dieser letzteren bald Mittheilung machen zu können,

und glaube, dass sie in dem oben für die ersteren Säuren besprochenen Sinne als die sauren Aether der schwefligen Säure für das Radical $C_{16}H_{8}''$ betrachtet werden müssen.

Ueber eine neue der Oelsäure homologe Säure.

Von Demselben.

Die graue Blattwanze, Pentatoma grisea oder Rhaphigaster punctipennis, Illiger, enthält eine eigenthümliche fette Säure in grosser Menge, die sie auch aus einer unter dem Bauche befindlichen Blase als Waffe ausspritzt. Die frisch ausgespritzte oder auch aus dem frischen Thieren mit Aether ausgezogene Säure besitzt denselben betäubenden widrigen Geruch, wie die frischen Thiere, der sich jedoch bei Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas auch im verschlossenen Gefäss sehr bald verliert, und von einer sehr kleinen Menge einer fremden Substanz herrührt, die indessen noch nicht dargestellt werden konnte.

Die Säure, für die ich einstweilen den Namen Cimicinsäure vorschlage, wurde durch die bis dahin ausgeführten Versuche, als die der Oelsäure homologe Verbindung $C_{15}H_{28}O_{2}$ gefunden; sie ist eine bei mittlerer Temperatur butterartig weiche Masse, die aus sternförmig vereinigten Nadeln besteht, und bei 44° C. schmilzt, von schwachem Geruch, in Alcohol wenig in Aether leicht löslich; sie wird bei der Destillation zersetzt.

Die Cimicinsäure bildet mit Kali und Natron in Wasser leicht lösliche Seifen, deren Lösung beim Verdünnen mit Wasser saure Salze abscheidet. Die Salze von Magnesium, Barium, Calcium, sowie Blei, Kupfer, Silber sind in Wasser unlösliche amorphe Fällungen.

Die Säure bildet mit Phosphorsuperchlorid Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Chlorür, welches mit Alcohol Chlorwasserstoff und das cimicinsaure Aethyl liefert. Dieser Aether ist ein blassgelbes Oel von schwachem, eigenthümlich ranzigen Geruche.

Heidelberg, den 25. Februar 1860.

Untersuchungen über das Aethylenoxyd.

Von Ad. Wurtz.

(Eingesandt vom Verf. am 23. Febr.).

I. *Polyäthylenalkohole.* Bei Gelegenheit der Mittheilungen über die Synthese des Glycols aus Aethylenoxyd und Wasser habe ich einer Verbindung $\Theta_4H_{10}\Theta_3$ erwähnt, welche sich bei derselben Reaction in kleiner Menge bildet.

Diese Verbindung von dem Entdecker Lourenço intermediärer Glycoläther genannt, entsteht, indem sich zu einem Atom Wasser, zwei Atome Aethylenoxyd addiren.

Man kann sie leichter in grosser Menge erhalten, wenn man mehrere Tage lang eine Mischung von Aethylenoxyd mit Glycol im Wasserbade erhitzt. Durch Destillation des hierbei erhaltenen Products behält man eine dicke, klebrige Flüssigkeit im Rückstand, welche gegen 250° siedet.

Die Analyse dieser Flüssigkeit lieferte folgende Resultate: 0,251 Grm. gaben 0,213 Wasser und 0,415 Kohlensäure.

In Procenten:	Gefunden	Berechnet.
	Θ — 45,0	Θ_4 — 45,2
	H — 9,4	H_{10} — 9,4
	Θ — „	Θ_3 — 45,4
		100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel $\Theta_4H_{10}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Ich nenne diese Substanz *Diäthylenalkohol.* Wenn diese bei 250° siedende Flüssigkeit überdestillirt ist, so steigt das Thermometer bis auf 300° und darüber. Bei gut geleiterer Destillation lässt sich aus den Producten, welche zwischen 260 und 300° übergehen eine Flüssigkeit gewinnen, welche gegen 290° siedet, sie ist sehr consistent, vollkommen farblos, nicht süss, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieser Körper, welchen ich *Triäthylenalkohol* nenne, ist das Product der Vereinigung von 2 Atomen Aethylenoxyd mit 1 Atom Glycol.

$$2(\Theta_2H_4\Theta) + \Theta_2H_6\Theta_2 = \Theta_6H_{14}\Theta_4$$

seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\Theta_6H_{14}\Theta_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

che durch die Analyse bestätigt wird: 0,882 Grm. gaben 0,820 Wasser und 75 Kohlensäure.

In Procenten:	Gefunden	Berechnet.
	Θ — 48,2	Θ_6 — 48,0
	H — 9,8	H_{14} — 9,8
	Θ — „	Θ_4 — 42,7
		100,00.

Der Triäthylenalkohol bildet sich auch bei der Einwirkung von thylenoxyd auf Diäthylenalkohol, wenn man beide Körper in ein hr starkes Glasgefäss einschliesst und während 15 Tagen im Wasbad erhitzt.

Von der bei der Destillation gegen 290° übergehenden Flüssigkeit gaben 87 Grm. an Wasser 0,863 an Kohlensäure 0,747 oder

Θ — 47,7
H — 9,4.

Endlich wird dieser Körper auch noch in geringer Menge bei r Einwirkung von Aethylenoxyd auf Wasser gebildet. Er enthält der That die Elemente von 3 Atomen Aethylenoxyd und von 1 tom Wasser.

Es geht hieraus hervor, dass sich 1, 2 und 3 Atome Aethylenxyd mit einem Atom Wasser vereinigen und so immer complicirtere erbindungen bilden können, welche jedoch sehr einfach in Bezug f Bildung und rationelle Zusammensetzung sind.

Ihre Bildungsweise erklärt sich durch die folgenden Gleichungen:

$$\Theta_2H_4\Theta + H_2\Theta = \Theta_2H_6\Theta_2$$
Aethylenoxyd — Glycol

$$2(\Theta_2H_4\Theta) + H_2\Theta = \Theta_4H_{10}\Theta_3$$
Aethylenoxyd — Diäthylenalkohol

$$3(\Theta_2H_4\Theta) + H_2\Theta = \Theta_6H_{14}\Theta_4$$
Triäthylenalkohol.

Ihre rationelle Zusammensetzung ist die von mehratomigen Alcoholen, und lässt sich von immer complicirteren Typen ableiten. Diese Complication ergiebt sich aus der zunehmenden Verdichtung,

welche das Molecül des Aethylenoxyds im Momente seiner Vereinigung mit Wasser erleidet.

Der Diäthylenalkohol gehört dem dreiatomigen Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ an.

Der Triäthylenalkohol liefert das erste sichere Beispiel eines organischen Körpers, welcher dem vieratomigen Typus $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ zugehört.

Die folgenden Formeln drücken diese Beziehungen aus:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\\Theta_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3, \text{ abgeleitet von dem 3atomigen Typus } \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \text{ Diäthylenalkohol}$$

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\\Theta_2H_4\\\Theta_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4, \text{ abgeleitet von dem 4atomigen Typus } \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 \text{ Triäthylenalkohol.}$$

Ich nenne diese Körper Di- und Triäthylenalkohol, weil sie die Rolle von Alkoholen spielen. Ich habe daraus unter folgenden Umständen die zusammengesetzten Aether derselben erhalten. Wie ich schon früher mitgetheilt habe, bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Essigsäure zweifach essigsaures Glycol, wenn man mit einigermassen bedeutenden Mengen arbeitet, so erzeugen sich Essigsäure-Diäthylen- und Triäthylenäther. Dieselben besitzen einen sehr hohen Siedepunkt, aber sie destilliren ohne Zersetzung. Bei ihrer Verseifung bildet sich ein essigsaures Salz und Di- resp. Triäthylenalkohol.

Bei der Darstellung dieser Essigsäurepolyäthylenäther in grösserem Massstab habe ich sogar Essigsäuretetrylenäther erhalten, eine bei 300° siedende Flüssigkeit, welche im luftleeren Raume destillirt werden musste. Ich werde demnächst die Analysen aller dieser Producte mittheilen. In diesem Augenblick bin ich mit dem Studium der Oxydationsproducte dieser sämmtlich aus ölbildendem Gase erhaltenen Alkohole, welche in ihrer Zusammensetzung weit complicirter sind wie das Glycerin, beschäftigt.

II. *Synthese von sauerstoffhaltigen Basen.* In gleicher Weise wie sich das Aethylenoxyd mit Wasser verbindet, so vereinigt es sich auch direct mit dem Ammoniak. Bei dieser Reaction treten alle Elemente des Ammoniaks mit allen Elementen des Aethylenoxyds zusammen und es bilden sich sauerstoffhaltige sehr starke Basen.

Beim Zusammenbringen von Aethylenoxyd mit wässerigem Ammoniak mischen sich die beiden Flüssigkeiten, und scheinen im ersten Augenblick gar nicht auf einander zu wirken, aber nach 5 bis 10 Minuten erhitzt sich die Mischung von selbst und geräth in lebhaftes Aufwallen von entweichendem Ammoniak, welches Aethylenoxyd mit sich fortnimmt. Um keine Substanz zu verlieren, leitet man die flüchtigen Producte durch ein stark abgekühltes Schlangenrohr, welches so angebracht ist, dass das in Gegenwart des Ammoniaks verdichtete Aethylenoxyd wieder in das Gefäss zurückfliessen kann.

Als ich dieses Experiment mit 10 Grm. Aethylenoxyd und sehr concentrirtem Ammoniak in der Weise anstellte, dass ich die Mischung in einem sehr starken Glaskolben einschloss, zersprang derselbe noch nach 10 Minuten unter heftiger Explosion. Es ist daher nöthig, in offenen Gefässen zur arbeiten, wie ich es so eben angegeben habe.

Nach einer viertel bis halben Stunde ist die Reaction beendigt, die ammoniakalische Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale im Wasserbad abgedampft. Das überschüssige Ammoniak entweicht, und es bleibt eine syrupartige sehr alkalische Flüssigkeit von ausgesprochenem Fischgeruch. Sie wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure genau neutralisirt. Die hinreichend concentrirte Flüssigkeit während 8 Tagen über Schwefelsäure stehend sich selbst überlassen, scheidet sich in eine ansehnliche Krystallmasse eines festen salzsauren Salzes und eine syrupartige Mutterlauge, welche ein unkrystallisirbares salzsaures Salz enthält. Die Mutterlauge wird abgegossen und die Krystalle werden zwischen Fliesspapier stark ausgepresst.

Zur Reinigung werden dieselben in einer geringen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, worauf die salzsaure Verbindung krystallisirt. Man löst sie von Neuem in Wasser und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Man erhält so prachtvolle Rhomboëder, ausgezeichnet durch ihre Grösse und Reinheit und durch ihren Glanz, sie sind leicht und in reichlicher Menge in Wasser löslich, und fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol. Ihre Zusammensetzung ist aus den folgenden Analysen abgeleitet.

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,330 Wasser und 0,598 Kohlensäure
II. 0,310 „ „ „ 0,240 „ „ 0,4365 „

III. 0,165 grm. Substanz gaben 0,127 Chlorsilber
IV. 0,392 „ „ „ 0,3015 „

In Procenten:

	Gefunden.					Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.		
Θ	38,7	38,4	„	„	—	$Θ_6$—38,8
H	8,7	8,7	„	„	—	H_{16}—8,6
Cl	„	„	19,0	19,0	—	Cl—19,1
N	„	„	„	„	—	N— 7,5
Θ	„	„	„	„	—	$Θ_3$—26,0
						100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel $Θ_{16}H_{15}NΘ_3$, HCl. Diese Verbindung bildet mit Platinchlorid keinen Niederschlag, selbst wenn die Lösungen sehr concentrirt angewendet werden. Beim Abdampfen scheidet sich eine tief orangegelbe Krystallmasse ab. Das Platindoppelsalz ist sehr leicht rein zu erhalten, wenn man zu einer concentrirten wässrigen Lösung beider Salze eine grosse Menge Alcohol hinzufügt und dann mit Vorsicht so lange Aether, bis die Flüssigkeit anfängt trübe zu werden. Das Doppelsalz scheidet sich dann sehr bald in orangegelbe Blättchen aus, deren Analyse hier folgt:

I. 0,4215 grm. Substanz gaben 0,177 Wasser und 0,314 Kohlensäure
II. 0,2705 „ „ „ 0,076 Platin
III. 0,5275 „ „ „ 0,1465 „
IV. 0,683 „ „ „ 23,25 CC. feuchten Stickstoff bei 13° und 0,768 m. Druck
V. 0,584 grm. Substanz gaben 20 CC. feuchten Stickstoff bei 12° u. 0,764 m. Druck.

In Procenten:

	Gefunden.					Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Θ	20,3	„	„	„	„	$Θ_6$ —20,2
H	4,6	„	„	„	„	H_{16}— 4,5
N	„	„	„	4,1	4,0	N — 3,9
Θ	„	„	„	„	„	$Θ_3$—13,8
Cl	„	„	„	„	„	Cl_3 —29,9
Pt	„	28,09	27,7	„	„	Pt —27,7
						100,0

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\Theta_8H_{18}NO_3$, HCl, $PtCl_2$. Wenn man die oben erwähnte das unkrystallisirbare salzsaure Salz enthaltende Mutterlauge mit Platinchlorid versetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt, so schiessen daraus prachtvolle rhomboidale Prismen von orangerother Farbe an, welche einige Aehnlichkeit mit saurem chromsaurem Kalium zeigen. Die Analyse derselben lieferte folgende Resultate:

I. 0,4455 gr. Substanz gaben 0,156 Wasser und 0,253 Kohlensäure
II 0,6085 „ „ „ 0,221 „ „ 0,3475 „
III. 0,369 „ „ „ 0,1145 Platin
IV. 0,388 „ „ „ 0,122 „
V. 0,925 „ „ „ 36 CC. feuchten Stickstoff bei 8° und 0,760 m. Druck
VI. 1,286 grm. Substanz geben 52 CC. feuchten Scickstoff bei 7° und 0,764 m. Druck.

In Procenten:

	Gefunden.						Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Θ	15,4	15,5	„	„	„	„	Θ_4 —15,4
H	3,9	4,0	„	„	„	„	H_{12}— 3,8
N	„	„	„	„	4,6	4,9	N — 4,5
Θ	„	„	„	„	„	„	Θ_2 —10,8
Cl	„	„	„	„	„	„	Cl_3 —33,9
Pt	„	„	31,0	31,4	„	„	Pt —31,6
							100,0

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\Theta_4H_{11}N\Theta_2$, HCl, $PtCl_2$, die hier angeführten Analysen zeigen hinlänglich die Zusammensetzung und Bildungsweise der sauerstoffhaltigen Basen aus dem Aethylenoxyd. Die in dem letzt analysirten Doppelsalz enthaltene Base besteht aus den Elementen von 1 Atom Ammoniak und von 2 At. Aethylenoxyd. Sie bildet sich durch die folgende Reaction:

$$2\Theta_2H_4\Theta + NH_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\Theta\\ \Theta_2H_4\Theta\end{matrix}\right\}NH_3 = \Theta_4H_{11}N\Theta_2$$

die in dem erst analysirten Doppelsalz enthaltene Base besteht aus den Elementen von 1 Atom Ammoniak und von 3 At. Aethylenoxyd. Die Synthese lässt sich ausdrücken wie folgt:

$$3C_2H_4\Theta + NH_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\Theta \\ \Theta_2H_4\Theta \\ \Theta_2H_4\Theta\end{matrix}\right\} NH_3 = \Theta_6H_{15}N\Theta_3$$

Wie complicirt auch die Zahl der Elemente, welche diese Base enthalten sein mag, so ist doch ihre Molecularzusammensetzung un ihre Bildungsweise höchst einfach.

Ihre Entstehung ist bedingt durch die Neigung des Aethylen oxyds sich direct zu verbinden und sich dabei zu verdichten, im ge wissen Sinne sein eigenes Molecül zu vervielfachen. Ich kann mic hier der Bemerkung nicht enthalten, dass der in mancher Beziehun dem isomeren Aethylenoxyd so ähnliche Aldehyd bis zu einem gewisse Punkte ganz dieselbe Tendenz besitzt. Er vereinigt sich bekanntlic direct mit Ammoniak ohne Ausscheidung von Wasser und besitzt da bei in hohem Grade die Fähigkeit sein eigenes Molecül zu verdichten Im freien Zustande scheint das Aethylenoxyd dies Vermögen nich zu besitzen, es äussert sich bei ihm nur in Berührung mit andere Körpern.

Ich habe während 15 Tagen reines Aethylenoxyd in einen star ken Glaskolben eingeschlossen im Wasserbade erhitzt, aber es hatt keinerlei Veränderung erfahren: Es destillirte vollkommen über be 13° bis 15°.

In Betreff der rationellen Zusammensetzung dieser neuen Base beschränke ich mich nur auf eine Bemerkung: dieselben sind nich durch Substitutionen entstanden und die Reactionen, durch welche si erzeugt werden, können nicht verglichen werden mit der Bildungsweis der zusammengesetzten Ammoniake. Die neuen Alkaloide stellen ehe gepaarte Ammoniake dar, und es scheint auf den ersten Blick, al wenn sie eine experimentale Stütze für die früher von Berzelius aus gesprochene Ansicht darböten, nach welcher die Alkaloide fertig ge bildetes Ammoniak enthielten. Bei den bisher gekannten künstliche Alkaloiden ist dies bekanntlich nicht der Fall. Bei den von mir dar gestellten verhält es sich so, dass man zugestehen muss, sie enthalte die Gruppe Ammoniak unverändert. Es ist dies ein sehr wichtige theoretischer Gesichtspunkt, welcher sich aus diesen Untersuchunge ergiebt. Ich werde nicht darauf bestehen; ich begnüge mich dami zu bemerken, dass sich die neuen Basen vielleicht am natürlichsten zu

dem Ammoniak in Beziehung bringen lassen, wenn man sie von gemischten Typen ableitet, welche durch Verdichtung der Elemente des Wassers und des Ammoniaks gebildet sind. E.

Bemerkung über Glénard und Guillermond's Chininometer.

Von Faget.

(Eingesandt am 23. Febr.)

Glénard und Guillermond haben ein Instrument dargestellt, welches zur sicheren und leichten Prüfung der Chinarinden dienen soll. Die Operation besteht darin, dass man zunächst das Chinin aus seiner Verbindung mit Säuren durch Zusatz von Kalk frei macht und es mit alcoholfreiem Aether von der übrigen Masse trennt. In dieser ätherischen Lösung bestimmt man es sodann durch Titration. Die Chininlösung wird mit einer bestimmten Menge titrirter Schwefelsäure versetzt, dann wird der Ueberschuss hievon mit Ammoniak gesättigt und die Menge des Chinins berechnet.

Wenn man vergleichende Prüfungen derselben Chinarinde nach der Guillermond'schen und nach anderen Methoden vornimmt, so kommt man zu dem Resultat, dass die Guillermond'sche Methode nur die Hälfte des wirklich vorhandenen Chinins angiebt. Das gewöhnliche schwefelsaure Chinin zeigt an dem Chininometer nur 37% statt 74% Chinin an. Ich habe einige Versuche angestellt, um mir diese Anomalie zu erklären. Ich fand, dass Glénard und Guillermond die Erscheinung, welche das Ende der Reaction anzeigt nicht richtig aufgefasst haben.

Sie haben vorausgesetzt, dass die Sättigung der Säure durch das Chinin nach gleichen Aequivalenten geschehe und in Folge dessen haben sie für ihre chininometrische Säure 3,02 Schwefelsäurehydrat auf 1 Litre verdünnt; die Sache verhält sich aber etwas anders, als sie annehmen.

Wenn man gewöhnliches Chinin mit ein wenig Wasser und Fernambuktinktur zusammenbringt, so wird die letztere roth gefärbt und um die Farbe zu verändern reicht ein sehr geringer Säurezusatz hin.

Wenn man hierauf nach dem die zur Lösung des Salzes nöthige Mer
Säure zugesetzt wurde, Ammoniaklösung zufliessen lässt, so findet m
dass man hiervon gerade soviel bis zur Rothfärbung braucht, als
zugesetzten Säure entspricht. Die Umänderung der Farbe in Roth ze
an, dass das Chinin in gewöhnlich schwefelsaures Chinin übergefül
werden muss, die chininometrische Säure sollte also auf diese Gru
lage titrirt sein. Das gewöhnliche schwefelsaure Chinin enthält 1
Schwefelsäurehydrat und 743 Chinin. Um 0,100 grm. Chinin zu s
tigen sind nur 0,1507 grm. Schwefelsäurehydrat nöthig. Die chininon
trische Säure sollte daher im Litre nur 1,507 Schwefelsäurehyd
enthalten. Mit dieser Abänderung der titrirten Säure wird das C
ninometer den Zweck erfüllen, welchen die Verf. erreichen wollten.

Die Resultate, welche bisher mit diesem Instrument erhalt
wurden, müssen also verdoppelt werden. E.

Untersuchungen über das Fuchsin.

Von Ernest Guignet.

(Eingesandt am 23. Februar.)

Dieser von Renard und Franc in Lyon entdeckte Farbstoff gie
der Seide oder der Baumwolle in Verbindung mit Albumin eine pracl
volle Carminfarbe. Diese herrlichen Nuancen widerstehen zwar nicht ga
der Einwirkung des Lichtes, aber sie sind von einem so ausgezeic
neten Glanze, dass das Fuchsin trotzdem dauernd eine bedeuten
Rolle in der Färberei und Zeugdruckerei spielen wird.

Renard und Frank stellen das Fuchsin dar, indem sie wass
freies Zinnchlorid (Spir. fumans Libavii) auf Anilin einwirken lass
Man kann auch andere Chloride namentlich Quecksilberchlorid a
wenden.

Von Andern wurde ohne Anwendung von Chloriden durch a
dere Mittel eine dem Fuchsin analoge Substanz dargestellt, dies ve
anlasste mich, abgesehen vom industriellen Standpunkte, welchem i
fern zu bleiben wünsche, nur in chemischer Hinsicht eine tieferg
hende Untersuchung anzustellen.

Das Fuchsin stellt eine klebrige Masse dar, welche mit der Zeit fast vollkommen fest wird. Es löst sich mit lebhaft rother Farbe in Alcohol und Weingeist, auch ist es etwas löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Siedendes Wasser löst dasselbe mit rother Farbe auf. Aus der Lösung setzen sich beim Erkalten braunrothe Blättchen ab, welche jedoch keine ausgesprochene Krystallform zu haben scheinen.

Das Fuchsin scheint die salzsaure Verbindung einer besonderen Base zu sein oder vielleicht ein Gemenge eines solchen Salzes mit der freien Basis.

Salpetersäure löst das Fuchsin mit gelber Farbe. Mit Wasser verdünnt wird die Lösung roth. Sie giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von Chlorsilber, ein Beweis, dass die Lösung eine salzsaure Verbindung enthält.

Beim Abdampfen in gelinder Wärme setzt die salpetersaure Lösung gut ausgebildete prismatische Krystalle in sternförmigen Gruppen ab. Sie haben unter dem Microscop das Aussehen wie salpetersaures Ammoniak. Sie sind sehr stark braun gefärbt.

Dieselben werden von Wasser wie von Alkohol theilweise zersetzt, indem sie sich roth färben; ein Theil des Salzes krystallisirt aber jedesmal wieder unverändert aus.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Fuchsin unter Entwicklung beträchtlicher Salzsäuredämpfe. Es bildet sich dabei eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten zu einer Krystallmasse von glimmerähnlichen Blättchen gesteht, welche mir ein saures Salz zu sein scheinen. Beim Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum, erhielt ich ein anderes in farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat.

Wenn man endlich das Fuchsin mit Salzsäure behandelt, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher braune prismatische Krystalle anschiessen.

Alle die vorhergehenden Salze werden niedergeschlagen, wenn man ihre Lösungen genau mit Ammoniak sättigt, indem sich carminrothe in Wasser wenig lösliche Flocken absetzen, welche sich in Alkohol unter lebhafter Rothfärbung desselben sehr leicht lösen.

In Berührung mit Ammoniak oder Kali im Ueberschuss entfärben sich diese rothen Flocken vollkommen und gehen in eine

weisse unlösliche Substanz über, welche die frühere Farbe wieder annimmt, wenn sie mit Wasser oder Säuren behandelt wird.

Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen die mit Eiweiss und Fuchsin gefärbten Baumwollenstoffe. Kaustisches Kali entfärbt sie vollständig, die Farbe erscheint aber bei der Einwirkung von reinem Wasser oder von Säuren wieder.

Die Base des Fuchsin's scheint sich sehr dem Nitrapophenylamin zu nähern, welcher Gottlieb [1]) durch Reduction des Dinitranilins mit Schwefelammonium erhielt. Das Dinitranilin stellte derselbe durch Behandeln des Dinitrophenylcitraconimid's mit kohlensaurem Natrium dar. Dieses Letztere erhielt er bei der Einwirkung eines Gemenges von Schwefel- und Salpetersäure auf Phenycitraconimid, dem Product der Reaction von wasserfreier Citraconsäure auf Anilin.

Es wäre sehr interessant, wenn man die Identität der Base des Fuchsins, welche sich so leicht darstellen lässt, mit dem Nitrazophenylamin, das man bisher nur auf grossen Umwegen erhalten konnte, nachzuweisen im Stande wäre.

Bei weiterer Verfolgung meiner Untersuchungen, werde ich vielleicht zu diesem Nachweis gelangen. In dieser Erwartung will ich nachzuweisen suchen, dass diese Unterstellung nicht absolut unwahrscheinlich ist.

Das Anilin wird ausgedrückt durch die Formel

$$C_{12}H_7N.$$

Gottlieb giebt dem Nitrazophenylamin die Formel:

$$C_{12}H_7\,(NO_4)\,N_2.$$

Wenn man Zinnchlorid mit Anilin in Reaction setzt, so kann begreiflicherweise, wegen Abwesenheit an Sauerstoff die genannte Base nicht entstehehen, aber es wird sich vielleicht eine Verbindung bilden von der Formel:

$$C_{12}H_7\,ClN_2,$$

in welcher Cl an der Stelle von NO_4 eingetreten ist. Dieses wäre die Base des gewöhnlichen Fuchsins.

---

1) Ann. Chem. Pharm. LXXXV. 17.

Auf der anderen Seite würden diejenigen Processe der Darstelstellung des Fuchsins; welche sich auf die Anwendung gewisser Nitrate gründen Nitrazophenylamin erzeugen.

Es ist möglich, dass die beiden Körper

$$C_{12}H_7(Cl)N_2 \text{ und } C_{12}H_7(NO_4)N_2$$

deren chemische Eigenschaften sehr ähnlich sind, auch ähnliche färbende Eigenschaften zeigen.

Darstellung des Anilin-Violetts.

Von Perkins.

Dingl. pol. J. CLV. 60.

Der Verf. giebt folgende Vorschrift zur Bereitung dieses neuen Farbstoffes: Man nimmt eine kalte Auflösung von schwefelsaurem Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin (oder ein Gemisch dieser Salze) und eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche soviel Kali enthält, dass dasselbe die Schwefelsäure des ersten Salzes in neutrales schwefelsaures Kali verwandeln kann, diese beiden Auflösungen vermischt man, und lässt die Mischung 10—12 Stunden in Ruhe, bis sie sich in ein schwarzes Pulver und eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Kali verwandelt hat. Den Niederschlag bringt man auf ein dichtes Filter und wäscht ihn mit Wasser, bis ihm alles schwefelsaure Salz entzogen ist. Die erhaltene Substanz trocknet man bei 100° C., und digerirt sie dann wiederholt mit leichtem Steinkohlentheeröl, das einen braunen Körper auszieht, und den Farbstoff zurücklässt. Den Rückstand befreit man durch Verdunsten vom Steinkohlentheeröl, und digerirt ihn dann mit Holzgeist, welcher den neuen Farbstoff auflöst. Aus der Lösung gewinnt man den Farbstoff, indem man den Holzgeist bei 100° verdunsten lässt.

Lila oder purpurroth färbt man durch eine starke Auflösung des Farbstoffes in Weingeist, die mit einer verdünnten und kochenden Auflösung von Weinsteinsäure oder Oxalsäure versetzt ist, in die erkaltete Flüssigkeit taucht man Seide oder Baumwolle; Wolle färbt

man vortheilhaft, wenn man sie in der Lösung mit Eisenvitriol und dann erst in reinem Wasser und darauf in Seifenwasser kocht.

L.

Untersuchungen über die Constitution der Milchsäure.

Von Ad. Wurtz.

(Eingesandt von Verf. am 23. Febr.).

Bekanntlich haben die schönen Untersuchungen Streckers über die Umwandlung des Alanins in Milchsäure schon zu der Ansicht geführt, dass diese Säure nur 3 Atome Kohlenstoff ($\Theta = 12$) enthalte. Zur weiteren Stütze dieser Ansicht habe ich im vorigen Jahre eine Reihe von Versuchen mil der Milchsäure angestellt. Bei der Behandlung des milchsauren Kalks mit fünffach Chlorphosphor habe ich ein Chlorid erhalten von der Zusammensetzung $\Theta_3H_4\Theta_2Cl_2$, dem ich den Namen Lactylchlorid beilegte. Dieses Chlorid entsteht nach meiner Ansicht durch ganz dieselbe Reaction wie das Acetylchlorid. Die Milchsäure lässt sich daraus regeneriren [1]).

Wenn man dieses Chlorid auf Alkohol einwirken lässt, so erhält man einen chlorhaltigen Aether von sehr angenehmem Geruch von der Zusammensetzung $\Theta_5H_9Cl\,\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$ Cl. Ich habe ihn Chloromilchsäureäther genannt. Das Chlor substituirt darin die Gruppe $H\Theta$ der Milchsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ H.H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta. \\ \Theta\end{matrix}$

---

1) Das Phosphoroxychlorid enthaltende Rohproduct wurde mit Wasser zersetzt und die Flüssigkeit in der Wärme mit Silberoxyd behandelt. Es wurde so ein Silbersalz erhalten, welches in ein Kalksalz verwandelt, in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt wurde. Das trockene Kalksalz enthält 18,4 Proc. Calcium, die Rechnung verlangt für milchsauren Kalk 18,8. — Die Intervention des Silberoxyds, welche ich zur Absonderung der Salz- und Phosphorsäure benutzte, ist die Ursache, warum ich die Bildung der Chloropropionsäure bei dieser Reaction nicht bemerkte; denn das Silberoxyd zersetzt dieselbe in der Wärme.

Durch die Bestimmung der Dampfdichte dieses Aethers habe ich mich überzeugt, dass die vorstehende Formel sein wahres Aequivalent ausdrückt, und dass dem zu folge das Chlorid, von dem er abstammt, sowie die Milchsäure selbst, ebenso wie er nicht mehr als 3 Atome Θ enthalten.

Diese Untersuchungen sind kürzlich in Deutschland vervollständigt worden. Ulrich hat die Identität des Lactylchlorids mit dem Chlorpropionylchlorid und die Identität des Chloromilchsäureäthers mit dem Chlorpropionsäureäther $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4Cl\,\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ nachgewiesen.

Derselbe Chemiker hat gezeigt, dass das Lactylchlorid mit Wasser allein sich umsetzt in Salzsäure und Chlorpropionsäure nach folgender Gleichung

$$\Theta_3H_4\Theta\ Cl_2 + H_2\Theta = ClH + \Theta_3H_5\,Cl\Theta_2$$

diese neuen Resultate, welche noch zu den meinigen hinzugefügt worden sind, erschüttern in keiner Weise die Schlüsse, welche ich in Betreff der Constitution der Milchsäure aus meinen Untersuchungen gezogen habe.

Diese Säure enthält in ihrem Molecül nur 3 Atomen Kohlenstoff. Das ist der erste Punkt, über welchen man allgemein einig ist.

Dass die Milchsäure als zweibasische Säure betrachtet werden muss, werde ich in Nachfolgendem beweisen.

Die Glycolsäure und die Milchsäure schliessen sich an die Glycole an, von welchen sie durch Oxydation abstammen, in derselben Weise wie die Essigsäure vom Alkohol. Ich halte an dieser Annahme trotz der von Kolbe gemachten Einwürfe fest.

I. *Die Milchsäure muss als zweibasisch betrachtet werden.*

Man versteht gewöhnlich unter einer zweibasischen Säure eine solche, welche 2 durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Die Milchsäure ist in diesem Fall, es giebt von ihr Salze, welche die Zusammensetzung $\Theta_3H_4Me_2\Theta_3$ haben. Bekanntlich hat Brüning ein Zinnlactat von der Zusammensetzung $\Theta_3H_4Sn_2O_3$ analysirt und die Untersuchungen von Engelhardt und Maddrell haben die Existenz eines Kupferlactats wahrscheinlich gemacht, $\Theta_3H_4Cu_2\Theta_3$. Aber ich werde hier einen neuen und überzeugenden Beweis von der zweibasischen Natur der Milchsäure liefern. Der wahre Milchsäureäther,

welchen ich beschreiben werde, enthält 2 Aequivalente Aethyl an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff in der Milchsäure.

Milchsäureäther. Man erhält diesen Aether durch die Einwirkung von Chloromilchsäureäther (Chlorpropionsäureäther) auf Alkoholnatrium.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\underset{Cl}{\Theta} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ (\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + ClNa$$

Chloromilchsäureäther. Milchsäureäther.

Man löst zu diesem Ende eine dem Chlor des Chlorpropionsäureäthers entsprechende Menge Natrium in absolutem Alkohol auf und setzt dieser Lösung den Aether in kleinen Mengen zu. Es tritt sogleich eine Reaction ein, bei welcher Chlornatrium niedergeschlagen wird. Um die Reaction zu vollenden, erhitzt man die Flüssigkeit während einiger Stunden in einem zugeschmolzenen Kolben auf dem Wasserbad und unterwirft das Ganze nach dem Erkalten der Destillation. Es geht zuerst Alkohol über, das Thermometer steigt jedoch bald bis über 150°. In diesem Momente wechselt man die Vorlage, um den Milchsäureäther zu sammeln. Man kann dann auch noch eine gewisse Menge von der zwischen 90° und 150° übergegangenen Portion des Destillats, entweder durch fractionirte Desstillation oder durch Behandeln mit Chlorcalcium gewinnen. Das durch eine neue Destillation gereinigte Product stellt eine durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit dar von angenehmem ätherischen Geruch.

Sie siedet bei 156°5 unter einem Druck von 0,757 M. das spec. Gew. des flüssigen Aethers ist = 0,9203 das spec. Gew. seines Dampfes wurde gefunden zu 5,052 in folgendem Versuch:

Mehrgewicht des Ballons	0,524 Grm.
Temperatur des Bades	246°
„ der Wage	17,5°
Barometer	$0^m,764$
Capacität des Ballons	$240^{cc},5$
Rückständige Luft	$2^{cc},5$

die berechnete Dampfdichte für 2 Volume beträgt 5,055 [1]).

1) $H_2\Theta = 18 = 2$ Volumen.

Die Zusammensetzung des Milchsäureäthers ergiebt sich aus folgenden
nalysen:

I. 0,3195 Grm. Substanz gaben 0,2785 Wasser und 0,678 Kohlensäure,
II. 0,290 „ „ „ 0,251 „ „ 0,608 „
III. 0,320 „ „ „ 0,284 „ „ 0,671 „

In Procenten:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Θ	57,86	57,17	57,17	Θ_7 —57,53
H	9,67	9,[illegible]0	9,85	H_{14}— 9,59
Θ	„	„	„	Θ_3 —32,88
				100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel $\Theta_7H_{14}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, welche
erdem durch die gefundene Dampfdichte bestätigt wird.

Der Milchsäureäther ist im Wasser unlöslich, er scheidet sich
s Oelschicht darauf ab. In Alkohol ist er löslich. Wenn man eine
koholische Lösung desselben mit Ammoniak sättigt und die Flüs-
gkeit einige Tage auf dem Wasserbad erhitzt, so wirkt das Am-
oniak auf den Aether ein, indem sich ein Amid bildet. Wenn man
s Product dieser Reaction bei gelinder Wärme abdampft, so bleibt
n Rückstand von glänzenden krystallinischen Blättchen, welche
hmelzbar sind und sich in Wasser und Alkohol lösen.

Nach einer Analyse, welche ich davon gemacht habe, stellen
iese Krystalle das Lactamethan oder den Lactaminsäureäther dar.
$_5H_{11}N\Theta_2 = \left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''H_2N\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ [1]), welcher zu der zweibasischen

---

1) Diese Formel ist von dem Typus Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}H_4N\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gerhardt) abgeleitet.

Das bis jetzt bekannte Lactamid $\Theta_3H_7N\Theta_2$ kann auf denselben Typus bezogen und durch die Formel $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''H_2N\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ dargestellt werden. Der typische Wasserstoff kann darin nicht gegen ein electropositives Metall ausgetauscht werden (Brüning). Man wird ihn aber wahrscheinlich durch ein electronegatives Metall oder durch ein Säureradical ersetzen können. Uebrigens müssen die Beziehungen der oben beschriebenen Stick-

Milchsäure $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ in derselben Beziehnung steht, wie das Oxamethan oder der Oxaminsäureäther (Balard) $\left.\begin{matrix}(\Theta_2\Theta_2)''\ H_2N\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ zu der Oxalsäure $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Es folgt hier eine Analyse dieses Amids, auf welches ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde.

0,231 Grm. Substanz geben 25,5 CC. feuchten Stickstoff bei 18° und 0,7546 M. Druck.

Die Substanz enthält daher 12,5% Stickstoff. Die Formel $\Theta_5H_{11}N\Theta_2$ verlangt 11,9%. Die Formel $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ (Milchsäurediamid) würde 31,8% N. erfordern.

Es scheint mir, dass die Existenz eines Milchsäureäthers mit 2 Aeq. Aethyl und eines dem Oxamethan vergleichbaren Amids keinen Zweifel mehr zulässt über die zweibasische Natur der Milchsäure.

Es ist wahr, dass diese Säure bei Bildung von Salzen gewöhnlich nur 1 Atom H gegen 1 Atom Metall austauscht, aber wie schon oben bemerkt, giebt es auch milchsaure Salze mit 2 Aeq. Metall. Alle diese Thatsachen beweisen, dass die Milchsäure zweibasisch ist.

Ich muss in dieser Beziehung hinzufügen, dass die mehrbasische Natur (Basicität) einer Säure erkannt und bewiesen werden kann nicht allein an ihrer Sättigungscapacität im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern durch ihr Verhalten in anderer Beziehung, wie Bildung von sauren Salzen, Doppel- oder Trippelsalzen und solchen mit mehreren Atomen Metall, Bildung von sauren Aethern, Doppel- oder Trippeläthern und solchen mit mehreren Atomen desselben Alkohol-

---

stoffverbindungen mit dem Lactamid und dem Alanin (Strecker) erst experimentell festgestellt werden.

Das Milchsäureanhydrid (Pelouze) ist $\Theta_6H_{10}\Theta_5$ und bildet sich durch folgende Reaction:

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}\right. = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''\\(C_3H_4\Theta)''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

als, Bildung von Polyamiden mit 2 oder 3 Atomen Stickstoff
miden, Triamiden), von Chloriden mit 2 oder 3 Atomen Chlor, von
rdriden durch einfache Abgabe von Wasser. Beim Mangel eines
r Charactere sind die anderen maassgebend. Nehme ich an,
die Lactate mit 2 Atomen Metall und der Milchsäureäther mit
omen Aethyl unbekannt seien, so wäre es nichts destoweniger
htfertigt, die Milchsäure wenn auch nicht als zweibasische Säure
trengsten Sinne des Wortes so doch als zweiatomige Säure zu
chten; denn sie bildet durch blosse Abgabe von Wasser ein An-
it und ausserdem ein zweiatomiges Chlorid, aus welchem sie zu-
gebildet werden kann. Es giebt noch andere Säuren dieser
Ich habe früher ausgedehnte Untersuchungen über phosphorige
und ihre Salze publicirt und diese Säure als zweibasisch be-
tet.

Man kennt in der That kein phosphorigsaures Salz mit 3 Atomen
ll an der Stelle von 3 Atomen Wasserstoff in der Säure. Alle
ickeln Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff, wenn man sie er-
. Heute betrachte ich die phosphorige Säure als 3atomig, sie
sich ab von einem 3atomigen Chlorid PCl_3, sie giebt einen
er mit 3 Aeq. Aethyl (Williamson). Sie gehört dem 3fach
chteten 3atomigen Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ an.

Wöhler glaubte nach aufmerksamem Studium der cyanursau-
Salze die Cyanursäure $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ als 2basische Säure betrachten zu
en. Ich habe gezeigt, dass die 3 Atome Wasserstoff, welche sie
lt, durch 3 Atome Aethyl ersetzt werden können. Es geht
s hervor, dass diese Säure als 3atomig angesehen werden muss;
itet sich überdiess von dem 3atomigen Chlorid Cy_3Cl_3 ab und
rt wie die phosphorige Säure dem 3atomigen Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ an.

In gleicher Weise ist die Glycerinsäure (Debus) $\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_3\Theta)'''\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
tomig, weil sie von einer 3atomigen Verbindung derivirt und
3fachen Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ angehört, und dennoch kann in ihr
1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Metall ausgetauscht werden,

sie ist, wenn man es richtig ausdrücken will, einbasisch, obgleich 3atomig. Es geht daraus hervor, dass die Sättigungscapacität einer Säure in Beziehung zu den basischen Oxyden nicht allein abhängig ist von der Anzahl von typischen Wasserstoffäquivalenten, welche sie enthält, sondern auch von der electronegativen Natur des sauerstoffhaltigen Radicals.

In dem Maasse als der Sauerstoff im Radical zunimmt, wird der typische Wasserstoff mehr und mehr basisch.

Das folgende Beispiel wird zeigen, dass es so ist:

$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Glycol, neutral, 2 Atome typischer Wasserstoff.	Glycolsäure, 2 Atome typischer Wasserstoff, wovon der eine stark basisch.	Oxalsäure, 2 Atome typischer Wasserstoff, beide stark basisch.

Die Salicylsäure $\left.\begin{matrix}(\Theta_7H_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ zweibasisch nach Piria ist in dieser Beziehung vollkommen analog mit der Milchsäure, das 2te Atom typischen Wasserstoffs kann nur sehr schwer gegen 1 Atom Metall ausgetauscht werden. Die Milchsäure betreffend habe ich gedacht, dass sich das 2te Wasseratom leicht gegen ein Säureradical umtauschen würde. Das Experiment hat dies bestätigt.

20 Grm. Chloromilchsäureäther (Chlorpropionsäureäther) wurden mehrere Tage im Wasserbad in einem verschlossenen Gefässe mit 20 Grm. trockenen, in absolutem Alkohol gelösten buttersaurenKalis erhitzt. Es bildete sich Chlorkalium, welches durch ein Filter abgeschieden wurde. Zu dem Filtrat eine Lösung von Chlorcalcium gebracht, hatte die Abscheidung einer beträchtlichen Oelschichte zur Folge. Dieselbe wurde abgenommen uud destillirt. Es ging zuerst Alkohol über, dann erhob sich das Thermometer rasch über 200°. Es wurden zwischen 200 und 210° 9 Grm. Flüssigkeit gewonnen und analysirt.

0.2265 Grm. eines gegen 210° siedenden Produkts gaben 0.174 Wasser und 0.4725 Kohlensäure.

0.269 Grm. bei gleicher Temperatur siedenden Produkts von einer anderen Darstellung gaben 0.204 Wasser und 0.5715 Kohlensäure.

0.319 Grm. eines bei 208° siedenden Products gaben 0.252 Wasser und 0.667 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen Procenten:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
Θ	56.89	57.98	57.01	$Θ_9$	57.44
H	8.52	8.41	8.76	H_{16}	8.51
Θ	„	„	„	$Θ_4$	34.05

d führen zu der Formel: $Θ_9H_{16}Θ_4 = \left.\begin{matrix}(Θ_3H_4Θ)'' \\ (Θ_4H_7Θ)' \\ (Θ_2H_5)'\end{matrix}\right\} Θ_2$.

Diese Formel wird durch die Dampfschichte dieses Produkts bestätigt.

Mehrgewicht des Ballons	0.692
Temperatur des Bades	277°
„ der Wage	18°
Barometer	0.7573
Capacität des Kolbens	221 CC
Rückständige Luft	0.5 CC
Es ergiebt sich gefundene Dampfdichte	6.781
berechnete „	6.509

· eine Verdichtung auf 2 Volume.

Die Formel $\left.\begin{matrix}Θ_3H_4Θ \\ Θ_4H_7Θ \\ Θ_2H_5\end{matrix}\right\} Θ_2$ repräsentirt Milchsäure, in welcher ein om typischen Wasserstoffs durch Aethyl und das andere durch tyryl ersetzt ist.. Die analysirte Verbindung stellt den Buttermilchreäther dar, welcher sich nach folgender Reaction bildet:

$$\left.\begin{matrix}(Θ_3H_4Θ)'' \\ Θ_2H_5 \\ Cl\end{matrix}\right\} Θ + \left.\begin{matrix}Θ_4H_7Θ \\ K\end{matrix}\right\} Θ = ClK + \left.\begin{matrix}(Θ_3H_4Θ)'' \\ (Θ_4H_7Θ)' \\ Θ_2H_5\end{matrix}\right\} Θ_2$$

Chloromilchsäureäther. Buttersäure-kalium. Buttermilchsäureäther.

Man sieht leicht, dass an die Stelle des Chlors im Chloromilchreäther die Gruppe $(Θ_4H_7Θ)Θ$ (äquivalent HΘ) zur Bildung von ttermilchsäureäther eintritt. In derselben Weise nimmt in dem lchsäureäther die Gruppe $(Θ_2H_5)Θ$, äquivalent HΘ die Stelle von lor ein.

Der Name Chloromilchsäureäther und die Formel $\left.\begin{matrix}Θ_3H_4Θ \\ Θ_2H_5 \\ Cl\end{matrix}\right\} Θ$ ücken ganz genau diese Substitutionsweise aus. Aber an die Stelle s Chlors kann man auch, wie dies in jüngster Zeit die Versuche von

Ulrich dargethan haben, Wasserstoff treten lassen und so in die Propionsäurereihe gelangen.

Der Name Chlorpropionsäureäther, von Kolbe vorgeschlagen, drückt am besten diese letzte Art der Substitution aus. Er wird rerepräsentirt durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4Cl\Theta)\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

So kann man dem Producte der Einwirkung von Alkohol auf Lactylchlorid zwei rationelle Formeln beilegen und man kann ihm auch zwei Namen geben (Chloromilchsäureäther und Chlorpropionsäureäther), je nach den Reactionen, welche man ausdrücken will.

Wie dem auch sei, der Buttermilchsäureäther stellt eine ölige in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flüssigkeit dar, von einem an Buttersäure erinnernden Geruch von 1,024 spec. Gew. bei 0°.

In einer zugeschmolzenen Röhre mit kaustischem Kali erhitzt löst er sich nach und nach unter Bildung von Alkohol. Die Buttermilchsäure scheint sich unter diesen Umständen zu verdoppeln. Ich bin im Augenblick mit dem Studium der Reactionen dieses Products beschäftigt, welches von Interesse ist, weil es zwei Säureradicale enthält. Man kennt übrigens analoge Säuren. Die Benzoglycol- und Benzomilchsäure (Strecker, Socoloff) besitzen allem Anschein nach eine derjenigen der Buttermilchsäure ähnliche Constitution. Diese kann ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_2\Theta)''\\ (\Theta_7H_5\Theta)'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}(\Theta_3H_4\Theta)''\\ (\Theta_7H_5\Theta)'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Benzoglycolsäure. Benzomilchsäure.

II. Die Glycolsäure und Milchsäure schliessen sich den Glycolen an, von denen sie durch Oxydation deriviren, wie die Essigsäure vom Alkohol.

Erinnern wir uns zunächst der Thatsachen, auf welche sich diese Annahme gründet.

Man bringt Alkohol unter geeigneten Bedingungen mit Platinmohr zusammen. Es bildet sich Essigsäure.

Man bringt Glycol mit Platinmohr mit der Vorsicht zusammen, dass die Reaction keine zu heftige wird. Es bildet sich Glycolsäure.

Diese beiden Reactionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\Theta_2H_6\Theta + \Theta_2 = H_2\Theta + \Theta_2H_4\Theta_2 \text{ Essigsäure}$$
$$\Theta_2H_6\Theta_2 + \Theta_2 = H_2\Theta \ \Theta_2H_4\Theta_3 \text{ Glycolsäure.}$$

Es ist evident, dass diese beiden Reactionen analog sind, eben so sehr durch die Bedingungen, welche sie herbeiführen, als durch die Natur der Producte, welche sich bilden, und man kann fragen, ob in der ganzen Chemie ausgesprochenere Analogien existiren.

Wir vergleichen den Glycol mit dem Alkohol. Diese Vergleichung ist gerechtfertigt in Hinsicht auf die vorstehende und eine Anzahl anderer Reactionen, welche ich angedeutet habe. Bildet nicht der Glycol, eine neutrale Verbindung, einfache Aether (Aethylenoxyd, Aethylenchlorid etc.) und zusammengesetzte Aether. Entwickelt er nicht Wasserstoff bei Einwirkung von Kalium, säuert er sich nicht unter dem Einfluss von Platinmohr?

Ich weiss wohl, dass ein fundamentaler Unterschied zwischen Alkohol und Glycol besteht, ein Unterschied, der sich bei dem Glycol durch eine doppelt so grosse Sättigungscapacität wie beim Alkohol bemerklich macht, Der Glycol stellt eine 2atomige Verbindung dar.

Um einen solchen Unterschied hervorzuheben, habe ich die Verbindung, um welche es sich hier handelt, *Glycol* und nicht Aethylenalkohol oder Aethylenoxydhydrat genannt. Diese letzteren Namen sind eher geeignet, Confusion zu veranlassen, während die von mir adoptirte Nomenclatur davon fern ist und noch den Vortheil der Kürze und Bündigkeit hat. Kolbe nennt den Glycol Aethylenoxydhydrat. Ich habe nichts dagegen, aber dieser Ausdruck nähert sich ausserordentlich der Benennung Aethyloxydhydrat, welche den Alkohol bezeichnet. Man sieht, die Analogie zwischen Glycol und Alkohol macht sich bemerklich bis zu den Bezeichnungen, welche Kolbe dafür wählt. Er gesteht dieselbe zu, spricht aber die Befürchtung aus, dass wir den Begriff „Alkohol" verlieren, wenn wir ihn weiter als auf die einatomigen Alkohole ausdehnen. Möge er sich in dieser Beziehung beruhigen. Die Entdeckungen mehrbasischer Säuren hat uns den Begriff „Säure" nicht verlieren lassen, und man kann sagen, dass zwischen dem Glycol und dem Alkohol

genau dieselbe Beziehung besteht, wie zwischen zweibasischen und einbasischen Säuren.

Wir sind nicht mehr der Gefahr ausgesetzt, einen zweiatomigen Alkohol mit einem einatomigen zu verwechseln, als wir Gefahr laufen, eine zweibasische Säure mit einer einbasischen zu verwechseln und unter allen Umständen werden wir Verwechslungen vermeiden, wenn wir die 2atomigen Alkohole „Glycole" nennen.

Was das Argument Kolbe's anlangt, dass die Glycole keine Alkohole seien, weil man ihre Aldehyde nicht kenne; so kann ich dasselbe nicht als entscheidend betrachten. Wird man dem Holzgeist den Charakter eines Alkohols absprechen, weil man seinen Aldehyd nicht kennt? Uebrigens betrachte ich es als wahrscheinlich, dass man die Aldehyde der Glycole entdecken wird und ich glaube sogar, dass man die ersten Schritte dazu bereits gethan hat. Zuwider der Meinung von Kolbe glaube ich, dass das Glyoxal von Debus als ein Aldehyd des Glycols angesehen werden kann. Dieser Chemiker hat die Bildung des Glyoxals durch Oxydation des Glycols vorausgesehen[1]) und ich selbst habe die Existenz eines neutralen Körpers unter den Producten der Oxydation des Propylglycols angedeutet, welcher sich an Luft zu säuern scheint, aber ich habe das Studium dieser Reactionen nicht bis in ihre Details verfolgt.

Indem ich bisher damit beschäftigt war, die Geschichte der Glycol in ihren Hauptpunkten zu studiren, habe ich viele Einzelheiten für ein weiteres Studium reserviren müssen, welches von mir oder anderen Chemikern ausgeführt werden wird. Wie dem auch sei, so betrachte ich mit Debus das Glyoxal als den Aldehyd der Oxalsäure, welche ich selbst als einen Abkömmlung des Glycols ansehe. Es ist nicht eine einfache Vergleichung der Formeln, welche mich zu dieser Anschauung geführt hat, sondern es sind Versuche, es sind Thatsachen. Wenn man Glycol mit Kalihydrat erhitzt, so entwickeln sich Ströme von reinem Wasserstoffgas, indem sich Oxalsäure bildet. Es ist dies eine weit leichtere und glattere Reaction, als die, bei welcher unter denselben Umständen Essigsäure oder Baldriansäure durch Oxydation von Alkohol oder Fuselöl entsteht.

1) Proceedings of the Roy. Soc. IX. 711.

ese Betrachtungsweise fällt folglich mit ihrer Grundlage zu-
. Wenn Kolbe uns wirklich die einatomigen Alkohole, deren
: er annimmt, zeigen könnte, wenn er in zweiter Linie fest-
könnte, dass diese Alkohole leichter in Säuren der Milchsäure-
ergehen als die Glycole, so würde ich mich, so gross ist
Achtung vor den Thatsachen, gern einem solchen Argument
Bis dahin werde ich mich an die constatirten Facta halten
fahren die Glycole als die Alcohole der Säuren der Milchsäure-
betrachten, welche daraus direkt durch Oxydation entstehen.

E.

---

ber die Constitution und Basicität der Milchsäure.

Von H. Kolbe.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 223.

Jeber die chemische Constitution der Milchsäure, des Alanins
bst der Chlorpropionsäure, sowie namentlich auch über die
t der ersteren herrschen gegenwärtig verschiedene Ansichten.
vorstehenden Abhandlung über die Constitution der Milchsäure
rz seine frühere Annahme, dass die Milchsäure eine zweiba-
äure sei vertheidigt, und zu Gunsten derselben neue Argu-
eigebracht, welche die zuletzt von Ulrich und dem Verf.[2])
Monobasicität derselben geltend gemachten Gründe entkräfti-

Man hat nach ihm bei Erörterung der Frage nach der chemischen Constitution obiger Verbindungen in erster Linie zu berücksichtigen, dass die Propionsäure, Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure (Alanin) und Oxypropionsäure (Milchsäure) unter sich im genauesten Zusammenhange stehen, dass die Chlorpropionsäure Abkömmling der Propionsäure ist, dass jene durch einfache Substitutionsprocesse in Amidopropionsäure und Oxypropionsäure verwandelt werden kann, dass man ferner aus der Oxypropionsäure durch nicht minder einfache Processe die Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure und Propionsäure selbst, letztere sogar direct regeneriren kann.

Als vor 20 Jahren Dumas die Trichloressigsäure entdeckte, glaubte man auf Grund falscher Voraussetzungen, dass dieselbe nicht mehr die Constitution der Essigsäure haben könne.

Als aber bald darauf Melsens die weitere Entdeckung machte, dass sich in der Trichloressigsäure alles Chlor direkt gegen Wasserstoff austauschen und dass sie so geradezu sich wieder in Essigsäure verwandeln lasse, zweifelte Niemand mehr daran, dass die Essigsäure und Chloressigsäure, wie auch die später entdeckten Monochloressigsäure und Dibromessigsäure, die analogen näheren Bestandtheile in derselben Weise gruppirt enthalten. Mit demselben Rechte, meint der Verf., darf man behaupten, dass jene Abkömmlinge der Propionsäure, resp. Milchsäure, gleich constituirt sind und demselben Typus angehören, da sie sich durch die einfachsten Substitutionsprocesse vor- und rückwärts in einander verwandeln lassen.

Dies scheint Wurtz auch bis zu einem gewissen Grade anzuerkennen, da er ausspricht, dass die zweibasische Natur der von der Chlorpropionsäure derivirender Milchsäure nicht wohl mit der Vorstellung vereinbar sei, dass diese Chlorpropionsäure noch die Constitution der Propionsäure selbst habe.

Wurtz sagt in jener Abhandlung, nachdem er eine interessante neue, aus buttersaurem Kali und Chlorpropionsäureäther erhaltene Verbindung beschrieben hat, deren Zusammensetzung er durch die Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_7O_2)' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\} O_4$ ausdrückt, Folgendes:

„Der Name: Chlormilchsäureäther, den ich gewählt habe, und

Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\ C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$ drücken genau jene Art der Substitution
Cl

Aber man kann auch das Chlor wie die neueren Versuche von
:h ergeben haben durch Wasserstoff substituiren und gelangt dann
ie Propionsäurereihe. Der von Kolbe für jene Verbindung vor-
hlagene Name: Chlorpropionsäureäther ist passend, um diese letzte
der Constitusion auszudrücken, ihm entspricht die rationelle Formel
$\left.\begin{matrix}I_4ClO_2)'\\ C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$.

Man kann so dem Product der Einwirkung des Al-
ιols auf Chloracetyl zwei rationelle Formeln beile-
und zwei Namen geben (Chlormilchsäureäther und Chlorpropion-
eäther), je nach den Reactionen, welche man ausdrücken will."

Der Verf. fährt fort, dass er ein so weites chemisches Gewissen
t besitze und ein solches Dogma niemals unterschreiben möchte,
ı wenn mehr als eine schwache Hypothese auf dem Spiele stände.
'st der Ansicht, dass Wurtz mit jenen Worten seiner Hypothese
t das Urtheil gesprochen habe.

Wenn anders zwei isomere Körper darum verschiedene Sub-
m sind, weil sie ihre näheren Bestandtheile verschieden gruppirt
lten, wenn ferner die rationelle Zusammensetzung, der empirischen
ımensetzung gegenüber, diejenige ist, welche die näheren Be-
heile einer Verbindung nebst der Rolle, welche diese darin spie-
ıgibt, und wenn endlich die rationelle Formel der symbolische
ck ist von der Vorstellung, die man sich zur Zeit über die
le Zusammensetzung eines Körpers macht, so kann unmöglich,
rtz vom Chlorpropionsäureäther meint, eine Verbindung zu-
wei rationelle Formeln haben, d. i. verschieden constituirt sein.
wird nach dem Verf. die Ansicht theilen, dass die Chlor-
ıure, welche Milchsäure erzeugt, mit der, welche durch Was-
n Propionsäure verwandelt wird, nicht identisch, sondern
er sei.

so eben ausgesprochene Behauptung des Verf., dass eine
nicht verschieden constituirt sein, also auch nicht zugleich
elle Formeln haben könne, kann vielleicht die Entgegnung

veranlassen, dass er selbst schon einem Körper verschiedene rationelle Formeln gegeben habe. Er bemerkt hierzu Folgendes: „Da die rationellen Formeln symbolische Ausdrücke der Vorstellungen sind, die wir uns zur Zeit über die chemische Constitution der chemischen Verbindungen machen, und da diese Vorstellungen mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Modificationen erfahren, sogar sich total ändern können, so werden selbstverständlich für unsere berichtigten Ansichten über die näheren Bestandtheile eines Körpers und ihre Stellung zu einander auch die symbolischen Ausdrücke sich ändern. Einer Verbindung gleichzeitig zwei verschiedene rationelle Formeln vindiciren, d. h. aussagen, dass sie bald diese bald jene Körpergruppe als nähere Bestandtheile, vielleicht sogar auch noch auf verschiedene Weise mit einander verbunden enthalte, wie Wurtz beide Formeln für den Chlorpropionsäureäther ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_4H_5)' \\ Cl\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}(C_6H_4ClO_2)' \\ C_4H_5)'\end{matrix}\right\} O_2$$

heisst etwas Unmögliches behaupten.

„Ueber die chemische Constitution und Basicität der Milchsäure habe ich, fährt der Verf. fort, gestützt auf ihre Bildungsweise und Beziehungen zur Propionsäure, so wie auf Grund ihres gesammten chemischen Verhaltens (Annal. CIX. 257) die Ansicht ausgesprochen, dass sie eine einbasische Säure und ein Abkömmling der Propionsäure sei, aus dieser durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Atom der einatomigen Verbindung HO_2 entstanden, welche letztere entweder wirklich Wasserstoffsuperoxyd, oder eine isomere Substanz ist.

Ich will hier meine Ansicht präciser dahin aussprechen, dass ich die Milchsäure wie die Propionsäure für Derivate der Kohlensäure halte und zwar durch Austausch eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome, bei dieser durch Aethyl, bei jener durch Oxyäthyl entstanden.

$(C_2O_2), O_2$ Kohlensäure,

$HO . (C_4H_5)(C_2O_2), O$ Aethylkohlensäure (Propionsäure).

$HO \quad C_4\left\{\begin{matrix}H_4 \\ HO_2\end{matrix}\right)(C_2O_2), O$ Oxyäthylkohlensäure (Milchsäure)

Wurtz betrachtet dagegen die Milchsäure als zweibasische Säure,

h der Formel

$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4 = 2HO \ . \ (C_8H_6O_2)'' \ O_2$ zusammengesetzt.

Es scheint mir hier vor Allem eine Verständigung darüber noth-ndig zu sein, welche Säuren man als zweibasische anzusprechen hat. meine, dass man allgemein diejenigen Sauerstoffsäuren als zwei-isch betrachtet, welche mit den Metalloxyden zwei Reihen von Sal-, neutrale und saure bilden nach folgenden allgemeinen Formeln ammengesetzt:

$2HO \ . \ (R)'' \ O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$ zweibasische Säure

$\left.\begin{matrix}MO\\ HO\end{matrix}\right\} \ . \ (R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\ M \ . \ H\end{matrix}\right\} O_4$ saures Salz

$2MO \ . \ (R)''O_2$ od. $\left.\begin{matrix}R''\\ M_2\end{matrix}\right\} O_4$ neutrales Salz

che ferner neutrale und saure Aether bilden:

$\left.\begin{matrix})\\ )\end{matrix}\right\} (R)''O_2$ od. $\left.\begin{matrix}R''\\ Ae.H\end{matrix}\right\} O_4$ saurer Aether (Aethersäure)

$2AeO \ . (R)''O_2$ od. $\left.\begin{matrix}R''\\ Ae_2\end{matrix}\right\} O_4$ neutraler Aether.

l welche einbasische Amidsäuren und Diamide bilden, deren erstere ı den sauren, und letztere von den neutralen Ammoniaksalzen durch ı Mindergehalt von zwei resp. vier Atomen Wasser sich unter-eiden.

) . $(R)''H_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2R''\\ H\end{matrix}\right\} O_2$ einbasische Aminsäure

$\left.\begin{matrix}(R)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$. Diamid.

Ausserdem ist in Bezug auf den vorliegenden Fall noch der istand zu beachten, dass unter allen als zweibasische Säuren mit herheit bekannten Verbindungen keine existirt, die nicht gerade den Alkalien, überhaupt den starken Basen neutrale Salze gibt. tersuchen wir nun, mit welchem Rechte die Milchsäure als zweiba-che Säure betrachtet werden kann, so ergibt sich Folgendes:

1) **Es ist kein einziges sog. neutrales, zwei Atome etalloxyd enthaltendes milchsaures Salz bekannt.** Das

von Engelhardt und Maddrell *) untersuchte Kupfersalz, dessen Zusammensetzung Wurtz zu Gunsten seiner Ansicht anführt, ist durch Schlämmen von andern gleichzeitig gebildeten unlöslichen Kupfersalzen zu trennen gesucht. Wie überhaupt durch dieses Verfahren eine scharfe Trennung solcher Verbindungen nicht wohl zu bewerkstelligen ist, so differirt der gefundene Kupferoxydgehalt von dem nach Wurtz Formel berechneten um 2,7 pCt. und der Kohlenstoff um 1,2 pCt. Dieses Kupfersalz ist daher für obige Frage vollkommen bedeutungslos. Ebensowenig kann das einerseits von Engelhardt und Maddrell andererseits von Brüning**) untersuchte Zinnoxydulsalz, welches nach der Formel: $2SnOC_6H_4O_4$ zusammengesetzt sein soll, für die Frage nach der Basicität der Milchsäure ein Argument abgeben. Zinnsalze eignen sich nebst den Wismuthsalzen überhaupt nicht zur Bestimmung des Atomgewichts oder Sättigungscapacität, was auch der vorliegende Fall deutlich zeigt, da das von Engelhardt und Maddrell dargestellte Salz und das, welches Brüning nach demselben Verfahren bereitet hat, im Zinnoxydulgehalt um 1,7 pCt. differiren. Auch passt keine der angestellten Analysen besonders gut zu obiger Formel.

Gesetzt aber auch, es fände hier zufällig Uebereinstimmung statt wie kommt es, muss man fragen, dass kein sog. neutrales milchsaures Salz mit zwei Atomen Alkali oder alkalischer Erde hat dargestellt werden können, dass fast alle angeblich sauren Salze, selbst das Zinksalz neutral reagiren, während doch die sauren Salze, selbst der schwächsten zweibasischen Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, saure Reaction haben?

Wer unbefangen die Zusammensetzung und Eigenschaften der milchsauren Metallsalze betrachtet, kann denselben kein Argument für die zweibasische Natur der Milchsäure entnehmen.

2) Es ist kein sog. neutraler, zwei Atome basisches Aethyloxyd ***) enthaltender Aether der Milchsäure be-

*) Annalen LXIII. 93.

**) Annalen CIV. 192.

***) Das Aethyloxyd mag hier wie fernerhin der Kürze halber als Repräsentant der basischen Oxyde der Aetherradicale überhaupt gelten.

kannt. Dieser Satz scheint in geradem Widerspruch zu stehen mit der kürzlich von Wurtz gemachten Entdeckung der sehr interessanten Verbindung, welche durch Behandlung des Chlorpropionsäureäthers mit Aethyloxydnatron entsteht, und welche Wurtz für den neutralen Aether seiner zweibasischen Milchsäure hält, nämlich $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_4H_5)'_2\end{matrix}\right\} O_4 = 2C_4H_5O \,.\, (C_6H_4O_2)O_2$.

So beredt auch diese Formeln sprechen mögen, so entscheidet doch hier wie überall die Formel, ein Symbol, allein nichts. Es muss neben der Entstehungsweise der Verbindung auch das chemische Verhalten berücksichtigt werden.

Die neutralen Aether der zweibasischen Säuren stimmen darin überein, dass sie beim Kochen mit Natronlauge entweder geradezu in Alkohol und die Natronsalze der primären Säuren zerfallen (Oxaläther), oder dass sie nur die Hälfte des Aethyloxyds als Alcohol ausgeben und dann in Aethersäuren übergehen (schwefelsaures Aethyloxyd), die dann aber, nachdem sie vom Alkali durch eine stärkere Säure getrennt sind, beim Kochen mit Wasser in Alkohol und die ursprüngliche zweibasische Säure zerlegt werden.

Man darf demnach auch erwarten, dass jener neutrale Aether der vermeintlich zweibasischen Milchsäure durch Kochen mit wässriger Natronlauge sogleich in Alkohol und milchsaures Natron oder in Alkohol und Aethermilchsäure zerfällt, welche letztere, vom Natron durch Salzsäure getrennt, in wässriger Lösung beim Kochen Milchsäure und Alkohol geben müsste. Eine Verbindung von der Zusammensetzung dieser problematischen Aethermilchsäure: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_4H_5)' \\ H\end{matrix}\right\} O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5O \\ HO\end{matrix}\right\} . (C_6H_4O_2)O_2$ ist in der That bekannt; es ist die von Strecker entdeckte, als milchsaures Aethyloxyd beschriebene Verbindung: $C_4H_5O \,.\, C_6H_5O_5$, welche man durch Destillation von milchsaurem Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali erhält. Da diese schon in Berührung mit Wasser in Alkohol und Milchsäure zerfällt, so müsste im Fall der Identität jener neutrale Aether von Wurtz mit kochender wässriger Natronlauge sogleich sich in Alkohol und Milchsäure zerlegen.

Wurtz hat leider hierüber keine Mittheilung gemacht. Ohne den Körper in Händen gehabt zu haben, und ohne Wurtz vorgreifen zu wollen, glaube ich mit Bestimmtheit voraussagen zu können, dass das chemische Verhalten desselben ein ganz anderes ist, als es sein müsste, wenn er der neutrale Aether einer zweibasischen Milchsäure wäre. — Er ist offenbar nichts Anderes, als der Aether der Oxyäthylpropionsäure, einer Propionsäure, welche 1 Atom Wasserstoff durch die Elemente von 1 Atom Oxyäthyl: $C_4H_5O_2$ in derselben Weise substituirt enthält, wie dasselbe bei der Milchsäure durch HO_2 vertreten ist:

$$C_4H_5O \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)(C_2O_2), O \,.$$

Seine Bildung aus Chlorpropionsäureäther und Aethyloxydnatron ist der Entstehung von Milchsäure aus Chlorpropionsäure und Natronlauge durchaus entsprechend:

$$\underbrace{(NaO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2), O}_{\text{Chlorpropions. Natron}} + NaO \cdot HO$$

$$= \underbrace{NaO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2), O}_{\text{Oxypropions. Natron}} + NaCl$$

$$\underbrace{C_4H_5O \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2), O}_{\text{Chlorpropions. Aethyloxyd}} + NaO \cdot C_4H_5O$$

$$= \underbrace{C_4H_5O \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)(C_2O_2), O}_{\text{Oxyäthylpropions. Aethyloxyd}} + NaCl.$$

Dieses oxyäthylpropionsaure Aethyloxyd wird sich beim Kochen mit wässriger Natronlauge in Alkohol und oxyäthylpropionsaures Natron zerlegen (ich wähle in nachstehender Gleichung das Zeichen AeO_2 für $C_4H_5O_2$):

$$\underbrace{C_4H_5O \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\AeO_2\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2), O}_{\text{Oxyäthylpropions. Aethyloxyd}} + NaO \cdot HO$$

$= NaO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ AeO_2 \end{matrix} \right. \right)(C_2O_2), O + C_4H_5O.HO$

Oxyäthylpropions. Natron

gesetztes Kochen mit Natronlauge wird es nicht gelingen, onsalz in milchsaures Salz und Alkohol zu verwandeln, und ie Oxyäthylpropionsäure: $HO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ AeO_2 \end{matrix} \right. \right)(C_2O_2), O$ wird in Lösung anhaltendes Kochen vertragen, ohne sich zu zer- durch allein schon sie sich von dem isomeren eigentlichen ther: $C_4H_5O . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right. \right)(C_2O_2), O$ unterscheidet.

ermuthe, dass die Oxyäthylpropionsäure mit der Anissäure stitution hat, dass nämlich letztere von der Benzoësäure in eise derivirt, wie jene von der Propionsäure, was sich in Formeln ausspricht:

$\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} \right\} \right)(C_2O_2), O$ Oxyäthylpropionsäure

$\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} \right\} \Big) (C_2O_2), O$ Oxymethylbenzoësäure, Anissäure *).

och durch einen Versuch zu ermitteln, ob erstere Säure tzen mit Baryt eine ähnliche Zersetzung erfährt, wie letz- lich in kohlensaurem Baryt und Aether oder die isomere : $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} \right. \right)H$. Ich halte es übrigens für wahrschein- hierbei eine tiefer eingreifende Zersetzung eintritt, da man Erhitzen von milchsaurem Kalk mit Kalkhydrat oder Na- ein Aethyloxydhydrat, noch auch das isomere $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right. \Big)H$

gegen kochende Natronlauge, deren Mittheilung wir von Wurtz erwarten dürfen, werden ergeben, dass der Aether das eine Atom Aethyl in ganz anderer Verbindungsweise enthält, als das andere, und dass er nicht der neutrale Aether einer zweibasischen Säure ist.

3) Es ist weder eine Aminsäure noch ein Diamid der Milchsäure bekannt. Wurtz gibt an, durch Behandlung des obigen neutralen Aethers seiner vermeintlichen zweibasischen Milchsäure mit Ammoniak einen Lactaminsäureäther von der Zusammensetzung:

$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''H_2N \\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2 = C_4H_5O \,.\, (C_6H_4O_2)''H_2N \,.\, O$ erhalten zu haben

und vergleicht diese krystallinische Verbindung mit dem Oxaminsäureäther (dem Oxamethan). Derselbe führt jedoch für seine Ansicht weiter nichts an, als die durch die Analyse festgestellte procentische Zusammensetzung, die allerdings mit der aus jener Formel berechneten übereinstimmt. Wäre die Verbindung wirklich Lactaminsäureäther, so müsste sie gemäss dem Verhalten aller Aminsäureäther durch kochende verdünnte Natronlauge in Alkohol, Ammoniak und Milchsäure zerlegt werden. Wenn Wurtz diesen Versuch anstellt, so wird er, wie ich zuversichtlich glaube, finden, dass die Verbindung in Ammoniak und oxäthylpropionsaures Natron zerfällt; denn sie ist in Wirklichkeit nicht Lactaminsäureäther, sondern Oxyäthylpropioxylamid:

$C_4\left\{\begin{matrix}H_4 \\ C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}(C_2O_2) \\ H_2\end{matrix}\right\} N.$

Wurtz führt endlich zu Gunsten seiner Ansicht über die zweibasische Natur der Milchsäure noch an, dass es ihm gelungen sei, aus dem Chlorpropionsäureäther durch Erhitzen mit buttersaurem Kali in alkoholischer Lösung einen neutralen Aether der zweibasischen Milchsäure zu gewinnen, welcher das sauerstoffhaltige Radical der Buttersäure enthalte.

Er betrachtet diese gewiss sehr interessante Verbindung nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_7O_2)' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)O \\ (C_8H_7O_2)O\end{matrix}\right\} . (C_6H_4O_2)O_2$ zusammengesetzt. Ueber ihr chemisches Verhalten hat Wurtz bis jetzt nur mitgetheilt, dass sie beim Erhitzen mit kaustischem Kali in einer her-

metisch verschlossenen Röhre Alkohol erzeugt und dass sich dabei zugleich auch die von dem Aethyloxyd getrennte Milchbuttersäure:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_7O_2)' \\ H \end{matrix}\right\} O_4$$ zu spalten scheine.

Wenn die Verbindung diese Zusammensetzung hätte, so würde sie bei jener Zersetzung durch Alkalien oder durch Kochen mit Säuren, analog dem Verhalten der Benzoëmilchsäure in Buttersäure und Milchsäure zerfallen. Ich meine jedoch, dass sie eine ganz andere Zusammensetzung hat und dass sie andere Zersetzungsproducte liefert. Ich halte sie für den Aether einer Propionsäure, welche ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Buttersäureradicals: $(C_6H_7)C_2O_2$ substituirt enthält, in welchem letzteren wiederum ein Atom Wasserstoff durch HO_2 ersetzt ist. Es ist also, wenn man ihr einen der Zusammensetzung entsprechenden Namen geben will, Oxybutyroxylpropionsäureäther:

$$C_4H_5O \,.\, C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O.$$

Durch diese Zusammensetzungsweise reiht sich die Oxybutyroxylpropionsäure, wie auch Wurtz bemerkt hat, nur in anderem Sinne an die Benzomilchsäure, Benzoglycolsäure und die analog constituirte Hippursäure:

$$HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O$$ Oxypropioxylbenzoesäure Benzomilchsäure

$$HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O$$ Amidoacetoxylbenzoësäure (Hippursäure)

$$HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O$$ Oxyacetoxylbenzoësäure (Benzoglycolsäure)

$$HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O.$$ Oxybutyroxylpropionsäure

Wie erstere beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich in Benzoësäure und Milchsäure resp. Amidoessigsäure (Glycocoll) und Oxyessigsäure spalten, so wird auch die Oxybutyrylpropionsäure, welche

in jenem von Wurtz entdeckten Aether enthalten ist, in Propionsäure und Oxybuttersäure zerfallen:

$$\underbrace{HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_8\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O}_{\text{Oxybutyroxylpropionsäure}} + 2HO.$$

$$= \underbrace{HO\ .\ (C_4H_5)\,(C_2O_2),\ O}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{HO\ .\ \left(C_8\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2)O}_{\text{Oxybuttersäure}}$$

Es ist abzuwarten in wie weit die Versuche mit denen Wurtz eben beschäftigt ist, diese Vermuthung bestätigen werden.

Ich glaube durch vorstehende Beleuchtung der von Wurtz für seine Ansicht über die Constitution und Basicität der Milchsäure beigebrachten Argumente dargethan zu haben, dass keine Thatsache vorliegt, welche dieselbe wirksam unterstützt oder überhaupt zu ihren Gunsten spricht. Die neu entdeckten Verbindungen, welche Wurtz für seine Meinung geltend macht, sind wie ich gezeigt habe, auch einer anderen Auffassung fähig und die zu erwartenden weiteren Untersuchungen von Wurtz werden lehren, ob sie nicht vielmehr wie ich vermuthe, gerade seine Ansicht dann widerlegen.

Ich lasse zum Schlusse hier eine Zusammenstellung der Verbindungen folgen, die wir als einfache Abkömmlinge der Propionsäure kennen.

$HO\ .\ (C_4H_5)\,(C_2O_2),\ O$ Propionsäure

$HO\ .\ \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2),\ O$ Chlorpropionsäure

$HO\ .\ \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2),O$ Amidopropionsäure (Alanin)

$HO\ \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2),\ O$ Oxypropionsäure (Milchsäure)

$HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O$ Oxyäthylpropionsäure

$HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_8\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}(C_2O_2),\ O$ Oxybutyroxylpropionsäure.

Diesen schliessen sich noch an das:

$(C_4H_5)(C_2O_2)$, Cl Propioxychlorid

$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)(C_2O_2)$, Cl Chlorpropioxychlorid

$\left.\begin{matrix}\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)(C_2O_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Oxyäthylpropioxylamid.

Der Verf. hat oben (S. 218) die Meinung ausgesprochen, dass alle
ilnsäuren unter dem Einfluss von kochender Natronlauge in Ammoniak
l ein Natronsalz der primären Säuren zerfallen. Damit stimmt aller-
gs das Verhalten des Glycocolls, Alanins, der Amidobenzoësäure
u. w. nicht überein, die von einigen Chemikern als Aminsäuren be-
chtet werden. Er ist der Meinung, dass die genannten Verbin-
igen abgesehen davon, dass sie durch ihre Bildungsweise und ihr
mischesVerhalten überhaupt sich von den Aminsäuren wesentlich
erscheiden, eben desshalb auch nicht als Aminsäuren angesprochen
rden dürfen, weil sie durch kochende wässrige Alkalien nicht ver-
lert werden. Sie sind, was er für vollständig erwiesen erachtet,
ht Aminsäuren, sondern Amidosäuren, Derivate einbasischer Säuren,
che im Radical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Amid er-
st enthalten, und verdanken eben diesem Amid die deutlich basi-
en Eigenschaften, die sie fähig machen, sich mit starken Säuren zu
sen zu vereinigen.

Wie beim Anilin bekanntlich der basische Charakter mit jedem
m Chlor, welches in die Verbindung eintritt, mehr und mehr ab-
mt, zuletzt ganz verschwindet, so sehen wir, nach dem Verf. um-
ehrt die Acidität einer Säure sich vermindern, und die Säure so-
basische Eigenschaften erlangen, wenn für Wasserstoff Amid in
selbe eintritt. Auch indifferente Körper werden auf diese Weise zu
hren Basen. Wir sehen dies deutlich an den amidirten Derivaten
sog. Sulfobenzids, desjenigen Abkömmlings der zweibasischen
iwefelsäure, welcher die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch
i Atome Phenyl substituirt enthält.

Die Schwefelsäure, welche ihre Dibasicität den beiden extraradi-

calen Sauerstoffatomen verdankt, wird zu einer schwächeren einbasischen Säure, wenn das eine Sauerstoffatom durch ein heterogenes Radical z. B. Phenyl substituirt ist.

$$2HO \,.\, (S_2O_4), O_2 \quad \text{Schwefelsäure}$$

$$HO \,.\, (S_2O_4) \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \end{matrix} \right. \quad \text{Phenylschwefelsäure;}$$

sie geht in einen indifferenten Körper über, wenn beide Sauerstoffatome durch Phenyl ersetzt werden.

$$(S_2O_4) \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right. \quad \text{Sulfobenzid.}$$

Die Verbindung erlangt Basicität und die Eigenschaften eines Monoamins, wenn das eine Atom Phenyl zu Amidophenyl wird; sie verhält sich wie ein Diamin, wenn zwei Atome Amidophenyl die Stelle der primären beiden extraradicalen Sauerstoffatome einnehmen:

$$(S_2O_4) \left\{ \begin{matrix} (C_{12}H_5) \\ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right\} . \, HCl \quad \text{Amidosulfobenzid-Chlorwasserstoff.}$$

$$(S_2O_4) \left\{ \begin{matrix} \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \\ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right\} . \, HCl \quad \text{Diamidosulfobenzid - Dichlorwasserstoff}$$

Sauerstoff und Amidophenyl, wie überhaupt derartige amidirte Radicale, erzeugen mit einem zweiatomigen Säureradical Verbindungen von ganz entgegengesetztem chemischem Charakter, ersterer Säuren, letztere Basen und zwar je nach der Zahl der Sauerstoff- resp. Amidophenylatome, jener ein- und zweibasische Säuren, diese ein- und zweibasische Basen.

In dem Abkömmling der Schwefelsäure, welcher noch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome besitzt, das zweite aber durch Amidophenyl substituirt enthält, wie in der Amidophenylschwefelsäure, $HO \,.\, (S_2O_4) \,.\, \left\{ \begin{matrix} \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \\ O \end{matrix} \right.$ überwiegt noch schwach der saure Charakter. Bei anderen analog zusammengesetzten Verbindungen mit schwächerem Säureradical z. B. in der Amidophenylkohlensäure (Amidobenzoësäure) $HO \,.\, (C_2O_2) \,.\, \left\{ \begin{matrix} \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \\ O \end{matrix} \right.$, halten sich die sauren und

ie basischen Eigenschaften das Gleichgewicht. Letztere ist den tarken Basen gegenüber eine Säure, den Säuren gegenüber eine Basis.

Jenes Amido- und Diamidosulfobenzid lassen sich allerdings uch noch anders formuliren und zwar als Monoamine und Diamine arstellen, allein ihre Bildungsweise und gerade ihre Aehnlichkeit mit en Amidosäuren scheinen mir dieser Auffassung entschieden zu widerprechen [1]).

Ueber die Zusammensetzung und Entstehungsweise der Gummiarten im Pflanzenorganismus.

Von E. Fremy.

Compt. rend. L. 124. (16. Jan. 60). — J. pharm. XXXVII. 81. — Rep. de chim. appl. II. 7. —

Die Untersuchungen, welche der Verf. vor längerer Zeit über die Pflanzengewebe und die Umwandlungen, denen dieselben im vegetabilischen Organismus unterworfen sind, einleitete, führten ihn nothwendiger Weise zum Studium der bei Entstehung der verschiedenen Gummiarten auftretenden Erscheinungen.

Jeder Chemiker weiss, wie sehr unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand beschränkt sind. Die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Gummiarten sind kaum bekannt; die Beziehungen ihrer löslichen Bestandtheile zu den unlöslichen noch nicht klar erforrscht und die physiologischen Bedingungen der Gummisecretion in völliges Dun-

---

1) Da es im Augenblick eine der wichtigsten Streitfragen der Chemie ist, ob die Milchsäure $C_6H_6O_6(\Theta_3H_6\Theta_3)$ und ihre Homologen zu den einbasischen oder zweibasischen Säuren gehören, so haben wir im Interesse unserer Leser die entgegenstehenden Ansichten der beiden über Milchsäure am meisten arbeitenden Chemiker hier nebeneinander erscheinen lassen.

Die Abhandlung von Wurtz ist überdies unseres Wissens bis jetzt nicht mit der Ausführlichkeit der Originalabhandlung in ein deutsches Journal übergegangen. D. Red.

kel gehüllt. Man weiss, dass die abnorme Gummibildung in einzelnen Bäumen zugleich mit der der Holzfaser auftritt und dass sie auf Kosten derselben stattfindet; das eigentliche Prinzip aber, durch dessen Umwandlung das Gummi erzeugt wird, ist noch unbekannt und mit Staunen sieht man neutrales Gummi aus einer sauren Frucht hervordringen.

Der Verf. beabsichtigte vorerst die physiologischen Bedingungen der Gummisecretion zu erforschen und durch genaue Versuche das Verhältniss, das zwischen der Zusammensetzung der löslichen und unlöslichen Gummiarten obwaltet, festzustellen. Er konnte bei diesem Studium den Leitfaden seiner früheren Forschungen über die Pflanzengallerte verwerthen und somit nachweisen, dass Gummistoff und Pflanzengallerte, welche mehrere chemische Eigenschaften gemein haben, welche sich beide durch Salpetersäure sehr leicht in Schleimsäure umwandeln, auch vom physiologischen Standpunkte aus grosse Aehnlichkeit darbieten.

Er hatte schon früher gezeigt, dass alle vegetabilischen gallertartigen Stoffe durch isomere Umwandlung eines von ihm entdeckten unlöslichen Körpers, Pectose genannt, entstehen. Heute kündigt er an, dass die Gummistoffe ebenfalls durch einen unlöslichen Körper, die Metagummisäure, erzeugt werden.

Die Umwandlung des Gummis in unlösliche Metagummisäure wird durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf folgende Weise bewerkstelligt. Man bereitet ein zähes Gummihydrat, das sich durch Abgiessen nur schwer von den Gefässwandungen ablöst und giesst diesen dickflüssigen Syrup auf concentrirte Schwefelsäure. Nach mehrstündigem Stehenlassen ist derselbe in eine unlösliche Substanz, die Metagummisäure, verwandelt. Dieser Körper widersteht mehrere Stunden lang der Einwirkung des kochenden Wassers; erhitzt man ihn aber mit Spuren von Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt oder Strontian, so löst er sich augenblicklich und verwandelt sich in eine lösliche Säure, die Gummisäure, deren alkalische Lösung durch Säuren nicht gefällt wird und alle Eigenschaften des arabischen Gummis darbietet.

Man ersieht, dass diese Thatsachen die bis jetzt über die Constitution des arabischen Gummis allgemein gültige Vorstellungsweise

nzustossen im Stande sind; denn war dasselbe bis jetzt als eine ntrale, dem Dextrin vergleichbare Substanz betrachtet worden, so ss nun seine Entstehung einem im Wasser unlöslichen Prinzip, der etagummisäure zugeschrieben werden. Letztere Substanz, welche irch Einwirkung der Basen, nach Art der wasserfreien Weinsäure, re Unlöslichkeit im Wasser verliert, verwandelt sich zuerst in lösche Gummisäure, um alsdann mit Spuren von Basen und hauptsächch von Kalk wirkliche Salze, das heisst die löslichen Gummiarten, ı bilden.

Die durch den Verfasser aufgestellten Thatsachen lassen sich auf lgende Weise kurz zusammenfassen:

1) Das arabische Gummi ist kein neutrales, unmittelbares Prinp, sondern eine Verbindung von Kalk mit der sehr schwachen, im Tasser löslichen Gummisäure. Letztere kann durch Einwirkung er Oxalsäure auf Gummi erhalten werden.

2) Durch den Einfluss der Wärme oder der concentrirten Schwefläure erleidet die Gummisäure eine isomere Veränderung und verandelt sich in Metagummisäure, die selbst im kochenden Wasser nlöslich ist.

3) Der metagummisaure Kalk enthält 3 Procent Kalk und beitzt die Zusammensetzung und alle chemischen Eigenschaften des rabischen Gummis.

4) Das lösliche Kalksalz, woraus das gewöhnliche Gummi beteht, kann ebenfalls, wie von Gélis bewiesen worden, durch die Wärme ine isomere Modification erleiden und in unlöslichen metagummisauen Kalk umgewandelt werden. Letzterer erlangt aber durch den Einfluss des kochenden Wassers oder der Vegetation seine Löslichkeit rieder: er befindet sich im Pflanzenorganismus und bildet die gallertrtigen Theile einiger Gummiarten, zum Beispiel des Cerasins. Man indet ihn im Holzgewebe und einigen fleischigen Fruchthüllen; seine somere Umwandlung erklärt die Entstehung der löslichen Gummirten.

5) Alle löslichen Gummiarten entstehen nicht aus einem einzigen Prinzip; es gibt vielmehr im Pflanzenorganismus mehrere unlösliche, allertartige Stoffe, deren Umwandlungen verschiedene Gummiarten rzeugen. So findet man im Bassoragummi eine der Metagummisäure

ähnliche Substanz; durch Behandlung mit Kalk erhält man aber ein Gummi, das mit dem arabischen nicht zu verwechseln ist. Es gibt nämlich mit neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Fällung, die mit arabischem Gummi nicht entsteht. Die Gummiarten bilden demnach verschiedene Glieder einer und derselben organischen Reihe. —

S.

Ueber die Einwirkung der einbasischen organischen Chloride auf Glycol und zusammengesetzte Glycoläther.

Von Dr. Lourenço.

Compt. rend L. 188. (23. Januar 1860).

Acetyl- und Butyrylchlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf Glycol ein. Es entwickelt sich Salzsäure und ein Theil des Chlorids verflüchtigt sich; nimmt man aber die Mischung in einer kalten Röhre vor, so kann man letztere vor Beginn der Reaction zuschmelzen. Bei Anwendung von Acetylchlorid und mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade erhält man Wasser und eine durchsichtige Flüssigkeit, die etwas schwerer ist als Wasser und alle Eigenschaften des von Simpson entdeckten essigchlorwasserstoffsauren Glycols (Chloracetin) darbietet. Die Analyse desselben ergab die Formel: $\Theta^4H^7\Theta^2Cl = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\ \Theta^2H^3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta.$

Lässt man die Salzsäure entweichen, bevor man die Röhre zuschmilzt und erhitzt, so erhält man neben dem vorigen Körper zugleich den Atkinson'schen monoessigsauren Glycoläther:

$$\left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\ \Theta^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

Wenn man die nur ein Säureradical enthaltenden Glycoläther durch das Chlorid desselben oder eines andern Radicals behandelt, so entstehen Wasser, ein neuer Glycoläther mit zwei Radikalen derselben oder verschiedener Säuren und ein Chlorid von der Form $\left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\ R\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta.$

Die Reaction erfordert zwei Atome Aether auf ein Chloridatom und erfolgt wie die vorige in zwei Stadien:

$$(1)\quad \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + R'Cl = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\R\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

$$(2)\quad \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\R\\R'\end{matrix}\right\}\Theta^2 + H^2\Theta.$$

Es wurden äquivalente Mengen von Acetylchlorid und monoessigsaurem Glycoläther in eine Röhre gebracht. Die Reaktion begann unter starker Wärmeentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Erkalten wurde die Röhre zugeschmolzen und einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen derselben entwickelte sich kein Gas; das Destillat hingegen theilte sich in zwei Schichten, wovon die obere aus Wasser bestand. Die untere wurde schnell mit kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie zerlegte sich somit in zwei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei der einen zwischen 140° und 150°, bei der zweiten zwischen 180° und 188° gelegen ist.

Die zwischen 140° und 150° kochende Flüssigkeit bot die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des essigchlorwasserstoffsauren Glycols dar. Die zweite, zwischen 180° und 188° übergehende Flüssigkeit erwies sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften als das von Wurtz entdeckte Diacetylglycol. Die Analyse ergab die Formel: $\Theta^6H^{10}\Theta^4 = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\(\Theta^2H^3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta^2.$

Das Entstehen dieser Körper erhellt aus folgender Gleichung:

$$2\left\{\left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\\Theta^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right. + \Theta^2H^3\Theta, Cl = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\(C^2H^3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta + H^2\Theta.$$

Ein Gemenge von Butyrylchlorid und monoessigsaurem Glycoläther auf gleiche Weise behandelt, ergab zwischen 145° und 150° kochendes essigchlorwasserstoffsaures Glycol und eine Flüssigkeit, deren Siedpunkt zwischen 208° und 215° liegt. Letztere reagirt neutral, ist im Wasser schwer löslich und besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Acetobutylglycols. Die auf Analyse begründete Formel ist:

$$C^8H^{14}O^4 = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^4H^7O \\ C^3H^3O \end{matrix}\right\} O^2.$$

In beiden Fällen entstand durch Einwirkung des erzeugten Wassers auf das überschüssige Chlorid eine kleine Menge freier Säure.

S.

Ueber die Entkalkung der Zuckersäfte.

Von Dr. Dullo in Königsberg i. Pr.

Dingl. pol. J. CLV. 68.

Der Verf. macht, gestützt auf praktische Erfahrungen, gegen eine frühere Arbeit über diesen Gegenstand von Dr. Stammer[1]) einige Einwürfe, die wir in Folgendem mittheilen.

Beide stimmen darin überein, dass Stearinsäure, Oelsäure und Gerbsäure vorerst noch zu theuer seien, um in der Praxis Anwendung zu finden, die Phosphorsäure dagegen scheint eine praktische Verwerthung zu gestatten und geht der Verf. auf diese näher ein.

Zuerst tritt er der Behauptung Stammer's entgegen, dass die Phosphorsäure, im Ueberschuss zugesetzt, keine Veränderung der Zuckersäfte bewirke, sondern dass diese durch die freie Schwefelsäure bewirkt werde, welche wohl stets im Kalksuperphospat vorkömmt. Nach dem Verf. bewirkt Phosphorsäure allein, ohne Schwefelsäure, eine theilweise Umsetzung des krystallisirbaren Zuckers in unkrystallisirbaren, wenn das Kochen damit einige Zeit fortgesetzt wird. Die von St. beobachtete Verminderung der Polarisation bis zu 10 Proc. der ursprünglichen kömmt darnach wohl zum Theil auf Rechnung der Phosphorsäure.

Aus dem Verhalten der verschiedenen Verbindungen von Phosphorsäure und Kalkerde zeigt der Verf. die Schwierigkeit, den Kalk vollständig auszufällen, und kömmt zu dem Resultate, dass die Phosphorsäure zum Zwecke der Entkalkung nicht zu empfehlen sei.

---

1) Ding. pol. J. CLIV. 210.

Das phosphorsaure Ammoniak hält der Verf. für zu theuer, die neue billigere Darstellungsweise von Stammer ist Geheimniss; der Behauptung, dass ein Ueberschuss dieses Fällungsmittels unschädlich sei, stimmt er nicht bei, da dieses Salz beim Kochen Ammoniak verliert, und der Saft alsdann freie Phosphorsäure enthält, die, wie oben gesagt, schädlich auf denselben einwirkt. Ausserdem sei es wichtig, (wie auch St. bemerklich macht), mit etwas alkalischen Säften zu arbeiten, da die Säfte sonst beim Filtriren über schon gebrauchte Kohle Eisen aufnehmen, welches im fertigen Zucker gelbbräunliche Streifen verursacht.

Das kohlensaure Ammoniak eignet sich seiner Flüchtigkeit wegen nicht gut, doch könnte man es vor dem Sieden anwenden.

Das schwefelsaure Ammoniak scheint dem Verfasser sehr gut anwendbar; dass eine kleine Menge Gyps gelöst bleibt, ist den Säften nicht schädlich, (der erhaltene Gyps liesse sich als Dünger verwenden). Versuche im Laboratorium haben dem Verf. günstige Resultate gegeben, zu Versuchen im Grossen fehlte ihm wegen der Entfernung von Rübenrohzuckerfabriken die Gelegenheit.

Für das beste Mittel hält der Verf. die reine Kohlensäure, die man aus Magnesit mittelst Schwefelsäure darstellt. Die schwierige Verwerthung des krystallisirten Bittersalzes scheint die Anwendung zu kostspielig zu machen, doch kann man die Mutterlauge mit Kalk vollständig neutralisiren, und dann zu einem groben Pulver verdampfen, wodurch man ein gutes Düngmittel erhält. Da die Kohlensäure den Säften nicht schadet, so ist sie bei einer einigermassen vortheilhaften Verwerthung des Bittersalzes die billigste Methode zur Entkalkung.

Bei seinen Versuchen mit Kohle hat der Verf. gefunden, dass völlig von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk befreite Kohle den Kalk nicht so gut entfernt, als gewöhnliche Kohle, obgleich sie weit besser entfärbt. Beide Zwecke erreicht man nach dem Verf. am besten, wenn man der Kohle etwa $^1/_6$ ihres Kalkgehaltes entzieht; dies erreicht man, wenn man 100 Pfd. Kohle mit 25 Pfd. Salzsäure von 20° B. übergiesst. Die Kohle verliert dadurch allen kohlensauren und etwa 10% des phosphorsauren Kalkes, behält jedoch ihre

vorige Festigkeit und Härte, sie entfärbt und entkalkt schneller und kräftiger als gewöhnliche Kohle und braucht nicht so oft wieder belebt zu werden. L.

Ueber eine neue Methode zum Auffinden der Baumwolle oder Wolle in den Seidengeweben.

Von Professor Pietro Stefanelli.

Verhandl. d. Akad. der Künste und Manufacturen in Toscana, am 29. Juni 1859.

Der Verf. hat eine interessante Denkschrift über die verschiedenen Methoden der Entdeckung von verfälschten Geweben veröffentlicht. Im ersten Theile stellt er die von anderen Chemikern angewandten Methoden, um in den seidenen Stoffen Baumwolle oder Wolle zu entdecken zusammen. Im zweiten Theile setzt er das von ihm zu diesem Zwecke erfundene Verfahren auseinander.

Erster Theil.

Zusammenstellung der verschiedenen von den Chemikern vorgeschlagenen Methoden, um die betrügerische Einmischung von Baumwolle oder Wolle in seidenen Stoffen zu entdecken.

1) Das am meisten gebräuchliche Mittel, um sich von dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Baumwolle in den Seidengeweben zu überzeugen, besteht darin, dass man ein Stück des verdächtigen Stoffes ausfasert, und die erhaltenen Fäden, indem man sie der Flamme eines Lichtes nähert, einzeln verbrennt. Die Seide erleidet das Verbrennen mit einer gewissen Schwierigkeit, erzeugt eine ziemlich schwammige Kohle und einen starken Geruch nach verbranntem Horn oder Haaren. Die Baumwolle dagegen brennt mit heller Flamme, fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und entwickelt einen entschiedenen Geruch nach verbranntem Holze. Zuweilen jedoch bleibt etwas von den Seidenfasern an den Baumwollefäden hän-

gen, wodurch die Verbrennung verzögert, der Rückstand vermehrt, und der sich entwickelnde Geruch verdeckt oder verändert wird.

2) Wenn man in einer Kali- oder Natronlauge, aus 5 Theilen Alkali und 100 Theilen Wasser bestehend, ein aus Seide und Baumwolle gemischtes Stück Zeug kochen lässt, so wird sehr bald das Reagens den ersteren Webstoff angreifen und auflösen, während es den zweiten beinahe unverändert lässt; aber dies Verfahren kann (wie schon von Andern gesagt und vom Verf. wiederholt bewiesen wurde) leicht zu Täuschung führen, weil die Lauge nur schwer die Seide gänzlich aufzulösen vermag, um so mehr, wenn dieselbe mit Substanzen gefärbt ist, welche geeignet sind, sie theilweise vor der Wirkung des Alkalis zu schützen.

3) Lebaillif und Lassaigne schlugen vor, das Gewebe, in welchem man Betrug vermuthet, auszufasern und die gesammelten Fäden 15—20 Minuten lang in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul kochen zu lassen. Auf diese Weise wird die Seide amaranthroth und die Baumwolle (wenn deren beigemischt war) bleibt farblos. Dieses Verfahren, bemerkt der Verfasser, kann man also nur auf weisse oder hellfarbige Stücke anwenden. Indessen könnte man, wo es sich um Stoffe von dunklerer Farbe handelt (wenn man eine umständlichere Behandlung nicht scheute) ehe man sie dem Kochen in salpetersaurem Quecksilberoxydul aussetzt, die Farbe entfernen.

4) Dasselbe gilt, wie der Verfasser bemerkt, von Maumené's Methode, welches darin von Lebaillif und Lassaigne abweicht, dass er statt des Quecksilbersalzes Zinnchlorür anwendet. In diesem Falle nehmen die Seidenfäden ein entschiedenes Schwarz an, während die Baumwollenfäden die Farbe nicht im Geringsten verändern.

5) Für die farblosen oder beinahe farblosen Seidenstoffe, wurde von Andern vorgeschlagen, verdünnte Salpetersäure anzuwenden, welche beim Erhitzen eine sehr verschiedenartige Wirkung auf die Webstoffe ausübt, je nachdem dieselben animalischen oder vegetabilischen Ursprungs sind. Dieselbe färbt in der That die ersteren entschieden und dauernd gelb, während sie das ursprüngliche Weiss der letzteren nicht verändert.

6) Für die stark gefärbten, Baumwolle enthaltenden Seidenstoffe

empfiehlt Peltier Sohn folgendes Verfahren: Ein Stückchen des zum Versuche bestimmten Stoffes wird 12—20 Minuten lang in eine zu gleichen Theilen aus Salpetersäure und Schwefelsäure von 66° bestehende Mischung kalt eingetaucht, indem man die Vorsicht gebraucht, dieselbe von Zeit zu Zeit zu schütteln. Wenn der Stoff nichts als Seide enthält, so löst er sich in der mit ihm in Berührung gebrachten Flüssigkeit auf; wenn er dagegen Baumwolle enthält, so bleibt ein Rückstand, welcher, nachdem er hinlänglich gewaschen und getrocknet ist, die charakteristischen Eigenschaften der Schiessbaumwolle besitzt. Derselbe fügt hinzu, dass (wenn man von dem Gewichte des zu dem Experimente benutzten Seidenstoffes Notiz genommen. hat) man aus dem Gewichte dieses Rückstandes das Verhältniss entnehmen kann, in welchem die Seide zu der Baumwolle stand. Aber hier bemerkt der Verfasser, dass eine solche quantitative Bestimmung stets ungenau ausfällt, weil die Cellulose indem sie sich in Schiessbaumwolle verwandelt, eine bedeutende Gewichtsvermehrung erleidet, eine Vermehrung, welche man durch Berechnung nicht scharf feststellen kann, weil sie nicht immer gleich ist, wie Solches klar aus den Experimenten von Pelouze, W. Brem, Schmidt und Hecker, van Kerckhoff und Reuter hervorgeht. Aus diesem Grunde, schliesst Stefanelli, erhielte man durch Befolgen von Peltier's letzten Andeutungen als Resultat eine weit grössere Dosis Baumwolle, als wirklich in dem Gewebe vorhanden war.

7) Um das Vorhandensein von Wolle in einem Seidengewebe zu entdecken, schlägt Lassaigne vor, dasselbe kalt in eine Auflösung von Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge einzutauchen. Die Auflösung wird bewirkt, indem man Lauge, welche 15 Theile Alkali mit $^1/_{100}$ Bleiglätte enthält, erhitzt. Dieses Reagens schwärzt die Wolle wegen des in derselben befindlichen Schwefels und verändert in keinerlei Weise die Seide. Es versteht sich von selbst, dass, wenn das Gewebe gefärbt ist, man vor Allem mit einer der bekannten Methoden die Farbe entfernen muss.

8) Um in den Seidengeweben die Wolle zu entdecken, wurde ferner der Gebrauch des Mikroskops als nützlich vorgeschlagen. Unter hinreichender Vergrösserung zeigen die Seidenfäden die Gestalt gewundener Cylinder von gleichem Durchmesser in ihrer ganzen

Länge und sind mehr oder weniger der Länge nach gestreift, während die Wollefäden eine ziemlich unregelmässig gewundene Cylindergestalt darbieten und mit Streifen gezeichnet sind, welche durch ihre verschiedenen Stellungen einigermassen den Zeichnungen der Rinde gewisser Bäume gleichkommen.

9) Der Gebrauch eines guten Mikroskops dient auch dazu, die Form der Wollefasern im Vergleich zu denjenigen der Seidefasern zu bestimmen. Der berühmte Professor Adolfo Targioni-Tozzetti gelangte endlich sogar dahin, den Unterschied zu entdecken, welcher zwischen den verschiedenen Seidenarten, die man von verschiedenen Insekten erhält, stattfindet [1]), aber der Gebrauch des Mikroskops ist von grösserem Werthe für den Naturforscher als für den Industriellen. Für diesen bedarf es solcher Hülfsmittel, welche mit wenig Kosten eine schnelle und leichte Anwendung verbinden, welche weder vorbereitender Studien, noch eines sehr geübten Auges bedürfen.

Zweiter Theil.

Auseinandersetzung der neuen Methode.

Nachdem wir mit dem Verf. einen Blick auf die verschiedenen von den Chemikern vorgeschlagenen Methoden geworfen und die mit denselben verbundenen Unvollkommenheiten und Schwierigkeiten beleuchtet haben, wollen wir jetzt das vom Verf. aufgefundene und wiederholt durch die zuverlässigsten Versuche erprobte Verfahren darlegen.

Wir müssen vor Allem bemerken, dass man die Entdeckung der Eigenschaft des Kupferammoniürs die Cellulose und die Seide aufzulösen, Schweitzer verdankt, und dass die Entdeckung der Eigenschaft des Nickelammoniürs, die Seide und nicht die Cellulose anzugreifen, zuerst von Schlossberger angegeben wurde. Das von Stefanelli angewandte Reagens besteht in flüssigem Ammoniak, welchem man so

---

1) Ueber den Bau des Seidenfadens einiger auferzogenen Insekten, wie der Seidenwürmer und einiger andern Lepidopteren und Hymenopteren. (Neue Serie der Akten der ökonomisch-agrarischen Akademie von Georgofili, Theil III, Seite 246—266).

viel Kupferoxydhydrat beigefügt hat, um ihm eine starkdunkelblaue Farbe zu geben. Es ist also gewöhnliches Kupferammoniür mit einem Uebermass von freiem Ammoniak. Der Verf. bemerkt, dass man dieser Flüssigkeit nicht eine jener schon präparirt im Handel vorkommenden und in der Apothekerkunst unter dem Namen des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks bekannten Auflösungen substituiren dürfe. Die Bereitung von Stefanelli's Reagens ist so leicht, dass sie ohne die geringste Schwierigkeit auch von den am wenigsten in chemischen Arbeiten Geübten vorgenommen werden kann, und es lässt sich gut aufbewahren. In der That löst sich das Kupferoxydhydrat kalt im Salmiakgeist mit Leichtigkeit.

Zur Entdeckung der Baumwolle oder Wolle in Seidenstoffen nimmt der Verf. ungefähr zwei Centimeter von dem zum Versuche bestimmten Gewebe und legt sie in einen Glascylinder oder in ein Champagnerglas. Enge Gefässe von geringem Durchmesser sind am geeignetsten um klar unterscheiden zu können, was in der Flüssigkeit vorgeht. Man übergiesst nun mit soviel von dem Reagens, dass es 10—12 Kubikcentimeter einnimmt, und rührt das Ganze mit einem Glasstäbchen um. Wenn der dem Versuche unterzogene Stoff nur aus Seidenfäden besteht, so ist er in 4 oder 5 Minuten ganz durch die Flüssigkeit aufgelöst, wenn er nicht schwarz gefärbt ist, in diesem Falle muss die Behandlung 10—12 Minuten verlängert und die Masse der Flüssigkeit auf 18 oder 20 Kubikcentimenter erhöht werden. Der Verf. bemerkt, dass die schwarz gefärbte Seide bei der Auflösung im Reagens immer einige Spuren rostigen Ueberrestes zurücklässt, aber ein so kleiner Niederschlag kann Niemand irre führen, weil er von demjenigen, welchen die Seidenstoffe zurücklassen, in denen sich Wolle oder Baumwolle befindet, sehr verschieden ist. Derselbe ist übrigens vollkommen auflöslich in, wenn auch sehr verdünnter Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure.

Wenn das Seidenzeug Baumwolle enthalten sollte, welche im Kupferammoniür weit weniger auflöslich ist als die Seide, so würde ein Theil unaufgelöst bleiben, und sich nach kurzem Stehen auf den Boden des Gefässes niederschlagen; aber diesem Niederschlag darf man nicht zu viel Gewicht zur Entdeckung der Baumwolle in den Seidengeweben beimessen, weil sich in denselben zuweilen nur eine kleine

Quantität Baumwolle befindet, welche dann nur einen unmerklichen Niederschlag zur Folge hätte, und anderntheils könnte man nicht mit Bestimmtheit feststellen, dass dieser Niederschlag vom Vorhandensein der Baumwolle herrühre, da auch die Wolle erst nach langer Berührung im Kupferammoniür auflöslich ist.

Desshalb verdünnt er, nachdem die Flüssigkeit 4 — 6 Minuten auf das Gewebe gewirkt hat, dieselbe mit Wasser. Für den Fall, dass unaufgelöste Masse darin geblieben wäre, räth er vorher in ein anderes Gefäss abzugiessen. Er behandelt hierauf die Lösung mit Salpetersäure des Handels, bis sie die dunkelblaue Farbe verloren hat, er versucht sogar dieselbe in leichtem Uebermass anzuwenden. In Ermangelung der Salpetersäure oder des Scheidewassers räth der Verf. auch Salzsäure anzuwenden, nur darf man diese nicht im Uebermass gebrauchen, weil man in diesem Falle die von ihr selbst niedergeschlagenen dünnen Theilchen der Cellulose theilweise oder ganz wieder auflösen, und so den Versuch unsicher oder fehlerhaft machen könnte.

Verfährt man auf diese Weise, so bildet sich, wenn in dem Stoffe Baumwolle enthalten ist, augenblicklich eine Menge dünner weisser oder schwach gefärbter Flöckchen, welche erstens aus mehr oder weniger modificirter Cellulose allein bestehen, und zweitens aus derselben Cellulose mit Farbstoff vermengt. In einem besondern Falle, in welchem der Verf. mit Baumwolle von Aleppo experimentirte, sah er Flöckchen von Cellulose mit wenig Farbstoff vermischt.

Wenn das Gewebe aus Seide allein oder aus Seide und Wolle bestanden hätte, so würde, wenigstens während einiger Zeit nach dem Hinzufügen der Säure kein namhafter Niederschlag stattgefunden haben.

Durch dasselbe Verfahren könnte man auch in den Seidenstoffen das gleichzeitige Vorhandensein der Baumwolle und der Wolle entdecken. In der That, wenn man beim Voraussetzen dieser Mischung eine grössere Quantität des Reagens anwendete, und den Versuch etwas verlängerte, so würde sich die Baumwolle gänzlich in der Flüssigkeit auflösen, von welcher man sie von Neuem mittelst des Scheidewassers trennen könnte, und die Wolle bliebe als Ueberrest zurück.

Auch hier könnte man in Ermangelung des Scheidewassers, wie oben bemerkt, Chlorwasserstoff anwenden. Wir dürfen nicht vergessen zu bemerken, dass wenn ein wenig Baumwolle unaufgelöst bleiben sollte, dieselbe in keiner Weise mit der Wolle verwechselt werden kann, indem sie sich in einen gallertartigen Brei verwandelt, während die Wollefäden lange Zeit unverändert bleiben.

Stefanelli's hier beschriebene Methode kann ferner zu der Untersuchung dienen, ob die Wollengewebe betrüglicher Weise Baumwolle enthalten, und zwar durch die verschiedene Art, wie sich die Baumwolle und die Wolle bei der Berührung mit dem Kupferammoniür verhalten; man bedient sich dabei stets des Scheidewassers, in der angegebenen Weise.

Wir schliessen nun, indem wir die Vortheile zusammenfassen, welche diese neue Methode im Vergleich mit den andern, uns von den Chemikern empfohlenen Verfahren darbietet.

1) Sie lässt sich direkt sowohl auf farblose wie auf gefärbte Stoffe anwenden.

2) Sie ist geeignet, das Vorhandensein der Baumwolle sowohl wie der Wolle in verschiedenen Seidenstoffen oder einem und demselben zu entdecken, so wie auch das Vorhandensein der Baumwolle in Geweben, welche ausschliesslich aus Wolle bestehen sollten.

3) Die zur Ausführung des Versuches erforderliche Zeit ist eine sehr kurze.

Es bleibt uns nun nur noch der Wunsch übrig, dass dieses neue Verfahren zur Kenntniss derjenigen Personen gebracht werde, in deren Interesse es liegt, die wahre Natur der Gewebe, welche der Handelsbetrug oft unter der Benennung Seide oder Wolle in den Verkehr bringt, von jeder andern animalischen oder vegetabilischen Substanz getrennt kennen zu lernen.

Z.

influss der Fettkörper auf die Löslichkeit der arsenigen Säure.

Von Blondlot.

Compt. rend. L. 165 (16. Januar 1860).

Die Fettkörper besitzen die für die Toxicologie sehr bemerkens-erthe Eigenschaft die Löslichkeit der arsenigen Säure sowohl in rei-m als auch in etwas angesäuertem oder selbst schwach alkalisch agirendem Wasser bedeutend zu vermindern. Zahlreichen Versuchen s Verfassers zufolge genügt die geringste Berührung der arsenigen ure in festem Zustande mit einem Fettkörper um ihre Löslichkeit f $^1/_{15}$ und selbst $^1/_{20}$ zu reduciren. Da zu diesem Versuche die ge-ngste Spur irgend eines Fettkörpers hinreichend ist und die Gegen-art der Säuren ebensowenig wie die der stärksten Basen diese Ein-rkung nicht verhindert, so kann natürlich von keiner chemischen erbindung der arsenigen Säure mit dem Fettkörper die Rede sein id besagte Erscheinung lediglich einer mechanischen Wirkung, als urchtränkung der arsenigen Säure und sofortige Absperrung des Lö-ngsmittels zugeschrieben werden.

Diese Thatsache mag wohl erklären, warum in manchen chemisch-richtlichen Untersuchungen das Arsen im flüssigen Theil mehr oder niger fetten Speisen als Fleischbrühe, Milch u. s. w. vergebens ge-cht wurde und ebenso warum in gepulvertem Zustande verschluckte senige Säure, wenn sie im Magen mit Fettkörpern in Berührung mmt, sehr langsam in Lösung übergeht und erst nach längerer Zeit erbfälle verursacht ein Umstand der in manchen Fällen die gerichtli-en Nachforschungen irre leiten könnte.

Morgagni erzählt oft mitangesehen zu haben, wie Taschen-nstler ganze Messerspitzen voll arseniger Säure ungestraft hinunter-hluckten, nachdem sie, fügt er bei, vorher Milch und Fettkörper genommen, die sie nach vollendeter Vorstellung durch Erbrechen ieder von sich gaben. Diese Thatsache erklärt sich jetzt sehr leicht id beweist, welchen Nutzen man bei Arsenvergiftungen aus dieser Virkung der Fettkörper zu ziehen im Stande ist. Der Verf. empfiehlt eselben daher und namentlich die Milch als wahre Gegengifte der senigen Säure. S.

Titan-Aluminium.

Um metallisches Titan vielleicht in krystallisirter Form zu erhalten, hat *Wöhler* (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 248) ein Gemenge von Titansäure und Kryolith mit Aluminium zusammengesshmolzen. Der Kryolith sollte die Bildung von Fluortitan veranlassen. Als leichtschmelzender, und die Durchbohrung des Thontiegels verhindernder Fluss wurde ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium zugesetzt. Das beste Resultat wurde erhalten, als 10 Grm. Titansäure, 30 Grm. Kryolith, 30 Grm. Fluss und 5 Grm. Aluminium eine Stunde lang der Silberschmelzhitze ausgesetzt wurden.

Das Aluminium hatte eine blättrige Beschaffenheit angenommen, und hinterliess bei der Auflösung eine Menge metallglänzender Krystallblätter, die anfangs tombakfarben angelaufen waren, aber beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure farblos wurden.

Diese Krystallblätter sind eine Verbindung von Aluminium, Titan und Silicium, analog der früher *) beschriebenen Chromverbindung ($Al_{11}Cr_{12}Si$ oder $AlSi + Al_{10}Cr_{12}$); ob das Silicium wesentlich dazu gehört, ist noch nicht untersucht. Es sind grosse, glänzende, hell stahlfarbene Krystallblätter, eine regelmässige Form war noch nicht zu beobachten. Das spec. Gewicht ist nach Dr. Geuther 3,3. Vor dem Löthrohr sind sie unschmelzbar, beim Glühen laufen sie zuerst gelb, dann stahlblau an, ohne sich weiter zu oxydiren. Im Chlorgas zum Glühen erhitzt, verbrennt der Körper mit grossem Glanze, es bildet sich Titan-, Silicium- und Aluminium-Chlorid; Salzsäure löst ihn langsam unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Siliciumoxyd auf, concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn mit Heftigkeit.

Bei einem Versuche, wo Aluminium mit dem obigen Gemisch bei Nickelschmelzhitze zusammengeschmolzen wurde, wurde eine an Silicium reichere Verbindung erhalten; sie hatte eine viel hellere, fast silberweisse Farbe und ein spec. Gewicht von 2,7. L.

---

*) Ann. Ch. Pharm. CXIII. 248.

Blatt-Aluminium.

Ueber das vom Goldschläger Degousse in Paris dargestellte Blatt-Aluminium berichtet *Wöhler* in den Ann. Ch. Pharm. CXIII. 249. 1 Quadratzoll desselben wiegt 1 Milligr., es verbrennt leicht und mit grossem Glanze, wenn man es in eine Licht- oder Spiritusflamme hält; erhitzt man ein zusammengedrücktes Blatt in einer Glaskugel, durch die Sauerstoff geleitet wird, so verbrennt es mit einer blendenden, blitzähnlichen Lichterscheinung zu Thonerde, die geschmolzen ist, und dem Corund an Härte gleichkommt. (Verbrennt man feinen Aluminiumdraht in Sauerstoff, so setzt sich die Verbrennung nicht fort, weil die nächsten Theile abschmelzen, ehe sie die Verbrennungstemperatur erreichen). Das so fein vertheilte Aluminium zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Thonerde. Nach mehrstündigem Kochen ist fast das ganze Blättchen in eine durchscheinende Masse von Thonerde verwandelt, erwärmt man es nun mit verdünnter Salzsäure, so wird das übrige Metall aufgelöst, und die Thonerde bleibt in der Form des Blättchens selbst in der kochenden Säure unlöslich zurück. W. sagt, dass durch diese Oxydationsverhältnisse die erste Angabe über die Eigenschaften des Aluminiums bestätigt und die Widersprüche in den späteren Angaben erklärt werden. Jedenfalls sei die Oxydirbarkeit des Metalls namentlich im compacten Zustande so gering, dass sie bei den möglichen Anwendungen desselben nicht in Betracht komme. L.

Ueber eine völlig bestimmte und krystallisirte Verbindung von Schwefelchlorid mit Jodchlorid.

Wenn man nach *P. Jaillard* (Compt. rend. L. 149) 16. Januar 1860) einen Strom Chlorgas über ein Gemenge von einem Theil Jod und zwei Theilen Schwefel leitet, so erhält man zuerst eine flüssige Masse, in der sich bald schöne, durchsichtige Krystalle absetzen. Dieselben sind von röthlichgelber Farbe, sehr zerfliesslich und zersetzen sich augenblicklich in Gegenwart von Wasser. Die Analyse derselben ergibt die Formel: $SCl + JCl^3$. S.

Untersuchung von Zinnfolien und Stanniol.

Dr. *E. Stölzel* hat in Dingl. pol. J. CLV. 124 mehrere Analysen von Folien veröffentlicht, deren Resultate wir mittheilen:

	I.	II.	III.	IV.
Zinn	97,60	97,81	98,47	96,21
Kupfer	2,16	1,23	0,38	0,95
Blei	0,04	0,76	0,84	2,41
Eisen	0,11	0,10	0,12	0,09
Wissmuth	Spur	—	—	—
Nickel	—	—	—	0,29
	99,91	99,90	99,81	99,59

I. und II. sind Spiegelfolien, III. ist sogenannte Judenfolie zum Belegen der kleinen Spiegel, IV. ist Stanniol, wie es zum Verpacken gebraucht wird. L.

Vergleichende Versuche über den Werth verschiedener Salze, um Gespinnste unentflammbar zu machen von *Versmann* und *Oppenheim*. (Brochüre, erschienen bei Trübner und Comp. 60 Paternoster Row London; Ausz. in: Chem. News Dec. 17. 59.)

Die Verfasser kommen in Folge sehr zahlreicher, mit allen möglichen Salzen angestellten kritischen Versuche zu folgenden Resultaten:

1) Von allen bis jetzt vorgeschlagenen Salzen ist das Ammoniumsulphat das empfehlenswertheste. Eine Lösung, welche 7% Krystalle [1]) oder 6.2% wasserfreies Salz enthält, macht Mousselin unentflammbar, wenn derselbe in die Flüssigkeit eingetaucht, ausgedrückt (nicht ausgerungen) und getrocknet wird. Das Salz wirkte selbst bei ½jähriger Aufbewahrung weder auf das Gewebe noch auf die Farben nachtheilig ein. Nur Zeuge, welche mit Krapppurpur bedruckt sind, erfordern besondere Vorsicht in der Behandlung; dieselben müssen nämlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, können aber dann ohne Schaden einer höheren ausgesetzt werden.

2) Alle bisher angewandten Salze, auch das schwefelsaure Am-

---

1) Die Krystalle enthalten nach Mitscherlich kein Wasser, sondern nur SO_4HNH_3. D. Red.

moniak, haben die schlimme Eigenschaft, dass die mit denselben behandelten Zeuge das Bügeleisen nicht vertragen. Einige Salze greifen das Eisen an und bedingen die Bildung von Rostflecken, andere wirken in der zum Bügeln nöthigen Hitze auf die Fasern ein und zerstören dieselben ganz oder theilweise. — Unter den neuen von den Verfassern angewandten Substanzen zeigte sich nur das wolframsaure Natron frei von diesen Fehlern und sie empfehlen daher dieses Salz vor allen andern den Wäscherinnen zum Gebrauche. Eine allen Anforderungen entsprechende Lösung wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung des Salzes auf 28° Twaddle (1,14 spec. Gew.) verdünnt und in dieser 3% ihres Gewichts phosphorsaures Natron auflöst. Die Gegenwart des Phosphats verhindert das Auskrystallisiren von schwerlöslichem saurem wolframsaurem Salze.

Die Fixirung unlöslicher, die Entflammbarkeit verhindernder Substanzen auf feinen Geweben wollte den Verff. nicht gelingen.

D.

Das Neueste oder die neuesten Entdeckungen und Erfindungen in dem Gebiete der Druck- und Färbekunst von dem Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen Erfahrung, bearbeitet von Dr. Wilhelm Heinrich von Kurrer. Berlin Verlag von Theobald Grieben.

Nachdem etwa 10 Jahre seit Herausgabe des grösseren Werkes des Herrn Verfassers: „Die Druck- und Färbekunst in ihrem ganzen Umfange," welches sich überall bis jenseits des atlantischen Oceans der günstigsten Aufnahme und Beurtheilung aller Sachverständigen erfreute, verflossen sind, hat v. Kurrer das oben angeführte Werk gleichsam als Supplement zu dem ersteren jetzt nachfolgen lassen. Diese zugleich auch durchaus für sich unabhängig bestehende Schrift enthält alle neue Entdeckungen in seltener Vollständigkeit, welche in einem Zeitraume von 10 Jahren bis zum Erscheinen derselben auf dem Gebiete der Druck- und Färbekunst gemacht worden sind. Sie enthält die Beschreibung sämmtlicher seit jener Zeit neu entdeckter Farbstoffe; sowie die vortheilhafte Verwendung derselben,

ferner die Verwendung neuer Beizen zur Herstellung der Farben sowohl im Färben, als auch im Applications- und Dampffarbendruck und der hierzu nothwendigen Verfahrungsarten zum Uni- wie örtlichen Coloriren der schaafwollenen, seidenen, baumwollenen und Leinenstoffe, und endlich die der neuen Verdickungs- und Appreturmittel im Zeugdruck und der Zurüstung fertiger Fabrikate.

Das ganze reiche Material ist durchaus übersichtlich geordnet. Wenn das Werk auf der einen Seite dem praktischen Fachmanne wegen seines reichen und wohlgeordneten Inhaltes eine sehr willkommene und überaus wichtige Erscheinung sein wird, so befriedigt es auf der andern Seite nicht minder den Mann der Wissenschaft, indem ihm ein echt wissenschaftlicher Geist darin entgegenweht, welchem man leider nicht allzuhäufig in solchen, vorzugsweise für die Praxis bestimmten Werken begegnet. Vielfach leidet die Wissenschaftlichkeit solcher Schriften unter dem Streben, recht populär zu sein, in dem Grade, dass man denselben in der Regel mit einigem Misstrauen entgegenkommt. Diese Klippe hat der Herr Verfasser auf eine glückliche Weise vermieden, indem er diejenigen physikalischen und chemischen Grundbegriffe als bekannt voraussetzte, welche man in der That bei dem rationellen Fabrikanten unserer Zeit als bekannt vorauszusetzen berechtigt ist.

Wenn die vorliegende Schrift in wissenschaftlicher Beziehung etwas zu wünschen übrig lässt, so möchte es der Umstand sein, dass bei den neuen Entdeckungen neben den Namen der Autoren nicht auch jedesmal die Originalliteratur angegeben ist. Dieser Mangel giebt jedoch selbstverständlich keinen Grund ab, wesshalb wir dieses Werk insbesondere den Herren Druckerei- und Färbereibesitzern nicht auf das Wärmste empfehlen sollten.

Offenbach, Januar 1860. Dr. Chr. Grimm.

Lehrbuch der unorganischen Chemie für Schulen von Dr. Adolph Andriessen mit 109 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von Fr. Vieweg und Sohn. 1860.

Wenn auch unsere Literatur reich ist an vortrefflichen Lehrbü-

ern der Chemie, so entsprechen doch im Ganzen nur wenige der-
lben dem wahren Bedürfnisse einer Real- oder höheren Bürgerschule.
nche sind zu ausführlich oder für Studirende reiferen Alters be-
chnet, während andere zu wenig systematisch gehalten sind, um sie
n Schülern in die Hand geben zu können. Die jungen Leute ver-
sen diese Anstalten meistens mit dem 15. Lebensjahre, um sich na-
ntlich in den Städten oder Gegenden, wo die Industrie bereits auf
er hohen Stufe der Entwickelung angelangt ist, dem einen oder
dern technischen Fache zu widmen. Es ist alsdann für sie von der
sten Wichtigkeit und in manchen Fällen durchaus nöthig, dass sie
en wohlgeordneten Vorrath von chemischen Kenntnissen in das
aktische Leben mitnehmen. Sie müssen nicht allein das Verhalten
r wichtigsten und häufigsten Elemente, ihre Verbindungen und de-
n Darstellung kennen, sondern sie müssen vor allen Dingen auch
Stande sein, wenigstens die hauptsächlichsten Experimente und
ndamentalversuche selbst anzustellen und die logischen Folgerungen
raus selbst zu ziehen. Nur dann werden sie im Stande sein, sich
ale der ihnen auf dem Gebiete der technischen Chemie in der Praxis
rkommenden Erscheinungen richtig zu interpretiren und diesen oder
nen Fabrikzweig wahrhaft rationell zu betreiben. Sie müssen fer-
r einen so klaren Begriff von den chemischen Verbindungsgesetzen
d namentlich von den Mischungs- oder Aequivalentgewichten aus
r Schule mitnehmen, dass sie ohne Mühe jederzeit im Stande sind,
le in den chemischen Fabriken vorkommenden Berechnungen mit
ilfe jener Zahlen auszuführen.

Der von dem Verfasser des genannten Werkes eingeschlagene
eg scheint ganz der richtige zu sein, um die Erreichung des ange-
ebten Zieles zu ermöglichen.

Das Buch ist durchaus systematisch geordnet und entspricht
nz den Anforderungen, welche man an ein Werk von wissenschaft-
chem Werthe stellen muss. Die durch saubere Holzschnitte erläu-
rten Experimente sind so genau und deutlich beschrieben, dass sie
r Schüler für sich mit geringen Hilfsmitteln wiederholen kann. Die
rsuche sind meistens vorangestellt, damit der Schüler zeitig daran
wöhnt wird, selbstständig zu beobachten, und aus dem Beobachteten
e logischen Schlüsse zu ziehen, was für den Fabrikanten und Tech-

niker so überaus wichtig ist. Auch die technische Chemie hat überall die nöthige Berücksichtigung erfahren.

Einen besondern Vorzug des Buches bilden die beigegebenen stöchiometrischen Berechnungen. Denn die Erfahrung lehrt immer, dass der Schüler nur dadurch zum klaren Bewusstsein der bestimmten Gesetzmässigkeit der chemischen Verbindungen, und zwar auffallend rasch und ohne besondere Schwierigkeit gelangt, dass er gleich von Anfang an mit den Mischungs- und Aequivalentgewichten umgehen und sie in der Praxis gebrauchen lernt. — Eine ebenso schätzbare Beigabe bilden die der Betrachtung der einzelnen Elemente angefügten Fragen und Aufgaben zu schriftlichen Bearbeitungen. Sie geben Zeugniss dafür, wie richtig der Verfasser seine Aufgabe als Lehrer der Chemie aufgefasst und wie sorgfältig er die Bedürfnisse der Schüler studirt und denselben Rechnung getragen hat.

Das Einzige, was man sofort beim Aufschlagen des Buches vermisst, ist eine kurz gehaltene allgemeine Einleitung, worin Begriff und Aufgabe der Chemie an einigen den Schülern nahe liegenden Beispielen hätten erläutert werden können. Auch wäre es wohl praktischer gewesen, anstatt der grossen Aequivalentzahlen die kleinen (Wasserstoff = 1), zu gebrauchen, welche man heute allgemein wegen ihrer grösseren Bequemlichkeit bei chemischen Berechnungen vorzieht. Beides ist jedoch so unbedeutend und kann bei dem mündlichen Vortrage so leicht nachgeholt und abgeändert werden, dass wir das Werk unbedingt als ein äusserst brauchbares und dem Bedürfnisse entsprechendes begrüssen und allen Lehrern der Chemie an Real- und höheren Bürgerschulen insbesondere, sowie allen Freunden der Chemie auf das Wärmste empfehlen. Schliesslich erlauben wir uns noch den Wunsch zu äussern, dass der Herr Verfasser seinem Versprechen gemäss recht bald eine Bearbeitung der organischen Chemie in ähnlicher Weise möge nachfolgen lassen. Dr. Chr. Grimm.

•

r die Eigenschaften und Zusammensetzung des aus einer alkalischen Lösung gefällten Thonerdehydrates.

Von Dr. Julius Löwe.

(Eingesandt am 12. März.)

Versetzt man eine wässrige Auflösung von Alaun mit ätzender oder Natronlauge nach und nach bis zum Ueberschusse, so wird ntlich das anfänglich ausgeschiedene gallertartige Thonerdehydrat em überschüssigen Alkali vollständig aufgenommen. Wird nun olche alkalische Auflösung der Thonerde mit einer Lösung von ak vermischt und zwar so lange, bis letztere im schwachen schusse unzersetzt vorhanden, so scheidet sich in Folge der Umung des kaustischen Alkalis in Chlorkalium oder Chlornatrium, olge also der Zersetzung des Lösungsmittels der Thonerde, e wieder in Form eines Hydrates aus. Diese Erscheinungen ängst bekannt und fast in alle Lehr- und Handbücher der Cheiedergelegt; allein Andeutungen über die Eigenschaften und über usammensetzung des auf vorstehende Art gewonnenen Hydrates honerde konnte ich beim Nachschlagen nicht auffinden, obschon Interesse gewesen wäre, dieses Hydrat einem näheren Studium terziehen, denn es besitzt andere Eigenschaften, als jenes Hydrat, s aus Alaun durch Fällung mit kohlensaurem Natron, nochma-Lauflösung in Salzsäure und darauffolgende Präcipitation durch sches Ammoniak oder durch letzteres Reagens aus anderen rdesalzen erhalten wird. Seine Farbe ist milchweiss und Masse also nicht so durchscheinend, wie die des auf letzArt dargestellten Hydrates, welches bekanntlich sehr bezeichnend nem äusseren Ansehen mit dem Stärkekleister verglichen wird. sitzt ferner die höchst angenehme Eigenschaft sich leicht und ndig mit heissem Wasser auswaschen zu lassen, so dass selbst ehreren Unzen desselben eine Auswaschung auf einem Papierfil-

ter sehr leicht auszuführen ist. Diese Eigenschaft allein verdient diesem Hydrate einige Aufmerksamkeit zu widmen, wenn es sich darum handelt, die Thonerde zu diesem oder jenem Zwecke als Präparat rein zu gewinnen, die doppelte Auflösung und Fällung zu vermeiden und zu beseitigen, was in der Reihe der Unannehmlichkeiten dieses kleisterartigen Hydrates den Vorsitz führt, nämlich die lästige und zeitraubende Decanthirung und Abwaschung mit grösseren Mengen von Wasser, welch' letzteres nur in Tagen auf dem Filter tropfenweise das Präparat verlässt. Da der Alaun ferner ein billiges Salz des Handels und durch Krystallisation leicht in gewünschter Reinheit zu gewinnen ist, so wird dieser doch stets als Ausgangspunkt für die Gewinnung grösserer Quantitäten dieses Oxydes des Aluminiums dienen, wenngleich keine andere, als die bisjetzt übliche Methode der Darstellung des letzteren bekannt geworden wäre. Schon in seiner Farbe, wie bereits angeführt, so wie in seiner anderen Beschaffenheit giebt sich dieses aus der alkalischen Auflösung mit Salmiak gefällte Hydrat als dichter, und fast liesse sich sagen körniger, erkennen, in welch' minder gelatinösem Zustande denn auch die weit leichtere Filtration und Abwaschung desselben ihren Grund und ihre Erklärung findet. Ferner wäre vielleicht die Einwendung zu entkräftigen, dass bei dieser neueren hier mitgetheilten Bereitungsweise nicht eine vollständige Fällung der Thonerde durch den starken auf das Thonerdehydrat lösend wirkenden Ammoniakgehalt der Flüssigkeit erzielt werden könnte, ohne wenigstens der Filtration eine längere Abdampfung vorausgehen zu lassen. Allein selbst dieser Einwurf, welchen ich mir gleichfalls vorlegte, erschien nach den Versuchen ungegründet, denn auf der einen Seite ist es ja bis jetzt bekannt, dass die Thonerde in einem Ueberschusse von Ammoniak um so unlöslicher wird, je mehr Salmiak und andere Salze in der Auflösung, aus welcher dieselbe abgeschieden, vorhanden, ferner liegt es auch in der dichteren Beschaffenheit dieses neuen Hydrates in Ammoniak unlöslich zu sein, vorausgesetzt, dass die Bedingungen für seine Gewinnung, wie wir dieselben später mittheilen wollen, genau eingehalten werden. Die quantitativen Bestimmungen, zu welchen zweimal umkrystallisirter Alaun als Ausgangspunkt diente, haben diese Behauptung ferner ausser Zweifel gesetzt, denn es wurde von diesem genommen:

	I.	II.	III.
Alaun	= 1,3060	= 1,1790	= 1,1785
Gefunden Al_2O_3	= 0,1624	= 0,1480	= 0,1448
In Proc.	= 12,43	= 12,55	= 12,29

Mittel = 12,42 %.

Die Formel [1]) verlangt einen Thonerdegehalt = 10,81%; allein ich muss hinzufügen, dass alle Bestimmungen des Thonerdegehaltes im Alaun, welche seit Jahren in meinem Laboratorium ausfgeführt wurden zu der Zahl 12 geführt haben, ein Resultat, welches mit den Bestimmungen von Thénard und Roard übereinstimmt, welche die Menge der Thonerde im Alaun = 12,53 angeben.

Vorstehende Proben wurden nach dem Glühen mit heissem Wasser ausgelaugt und das ablaufende Waschwasser auf einen Gehalt fremder Salze geprüft, jedoch ohne Auftreten von Reactionserscheinungen. Ebenso wurde das ammoniakhaltige erste Filtrat längere Zeit auf dem Sandbade stehen gelassen bis zur Entweichung des Ammoniakgehaltes, ohne dass eine weitere Trübung oder Ausscheidung von Thonerdehydrat in diesem stattgefunden hätte.

Zur Gewinnung des Präparates in grösserer Menge operirt man am besten auf folgende Weise. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte eisenfreie Alaunlösung giesst man unter Umrühren in eine kalte mässig starke Kali- oder Natronlauge und zwar so lange, bis eine schwache Trübung eintritt, welche man durch einen kleinen ferneren Zusatz von Aetzlauge wieder zum Verschwinden bringt. Sollte diese alkalische Lösung ungeachtet des Einhaltens vorgezeichneter Bedingungen nicht ganz klar sein, was der Fall ist, wenn die Lauge von zufälligen Verunreinigungen, wie Staubtheilchen etc. nicht ganz frei war, so filtrirt man sie am besten durch Asbest nach dem von mir an einem anderen Orte (Dingl. pol. J. CXLVIII. 444) angegebenen Verfahren. Diese so klar gewonnene alkalische Thonerdelösung giesst man unter Umrühren in eine fast kochende eisenfreie wässrige Salmiaklösung mit der Beobachtung, dass der Salmiak in etwas grösserem Ueberschusse unzersetzt in der Lösung vorhanden bleibt. Den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag hält man noch ungefähr 10 Minuten in einer

1) $Al_2K(S_2O_8)_2 + 24$ aq. D. Red.

der Kochhitze nahen Temperatur, filtrirt darauf die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit und sammelt den Niederschlag auf einem Filter von gutem Filtrirpapier, auf welchem er so lange mit heissem Wasser auszuwaschen ist, als im Filtrate noch Reactionen mit Chlorbarium- oder Silberlösung entstehen. Da bei dem Auswaschen sich leicht Kanäle in dem Hydrate bilden, durch welche das Waschwasser absickert ohne mit dem Niederschlage in allseitige Berührung getreten zu sein, so erscheint es rathsam diese Gänge mit Vorsicht öfters mittelst des Glasstabes zu ebnen, um eine schnelle und vollständige Auswaschung zu erzielen. Erscheint nach angestellten Prüfungen mit dem Filtrate dieses Hydrat als genugsam ausgewaschen und rein, so hebt man das Filter aus dem Trichter und legt es auf mehrere Lagen von gewöhnlichem Fliesspapier, welch' letzteres mit Begierde alle Flüssigkeit aufsaugt, das Hydrat so schnell abtrocknet und selbst die kleinste Menge noch anhängender Salze aus dem Hydrate durch Aufnahme entfernt. Man kann dieses so gewonnene Präparat nur bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° C. trocknen. Das von diesem Hydrate zuerst abgelaufene stark ammoniakhaltige Filtrat zeigte sich nach der Austreibung des Ammoniakgases in der Wärme frei von Thonerde, denn es trat auch hier keine Trübung in demselben bei angegebenem Punkte ein. Nur wenn die zur Anwendung gekommene Lauge einen Gehalt von Kieselsäure zeigt, trübt sich das Filtrat bei angegebenem Punkte unter Ausscheidung leichter Flöckchen von Kieselsäurehydrat.

Beim Trocknen schwindet das Hydrat bedeutend, nimmt bei gewissem Feuchtigkeitsgrade eine schwach gelbliche Farbe und nahe das Ansehen von getrocknetem Albumin an. Diese gelbliche Farbe und das hornartige Ansehen verliert sich an diesem Hydrate jedoch mehr und mehr je grösser der Verlust an Feuchtigkeit ist, welchen es beim Schwinden erleidet. Es bedeckt sich dann bei grösseren Stücken mit weissen Stellen, die an Umfang wachsen und verwandelt sich zuletzt in eine weisse, abbröckelnde Masse, welche zerrieben ein schön weisses Pulver giebt, welch letzteres erst bei sehr starkem Glühen vollständig sein Hydratwasser abgiebt und fein zerrieben ein Pulver von äusserster Feinheit und Weisse darstellt. Das frisch gefällte Hydrat löst sich in schwacher Salz-, Schwefel- und Salpetersäure zum grössten Theile schon in der Kälte, leichter und schneller

hingegen beim Erwärmen auf. Das geglühte, wasserfreie Oxyd jedoch trotzt theilweise selbst dem Angriffe starker concentrirter Säuren. Es ist diesem Hydrate dieselbe entfärbende Kraft eigen, welche von dem Hydrate der Thonerde mit 3 Aeq. Wasser bekannt, es genügt in den meisten Fällen die Farbstoffauflösungen nur mit diesem frisch gefällten reinen Hydrate zu schütteln, um eine vollständige Entfärbung zu erzielen und Lacke zu schaffen, denen, wie mir erschien, eine viel grössere Intensität der Farbe eigen, welche Erscheinung in der grösseren Dichtigkeit des Oxydhydrates ihre Erklärung finden dürfte. Es galt nun noch ferner zu ermitteln, wie hoch der Wassergehalt dieses so bereiteten Hydrates im Vergleiche mit dem gewöhnlichen Hydrate von 3 Aeq. Wasser ist. Ich vermuthete aus den theils abweichenden Eigenschaften dieses Hydrates gleich anfangs, dass er geringer sein müsste, welche Ansicht durch die Analyse ihre Bestätigung fand. Zur Ermittlung dieses Wassergehaltes wurden Proben zu verschiedenen Zeiten jedoch immer auf dieselbe Art bereitet, in Angriff genommen und zwar in nachstehenden Gewichtsverhältnissen und genau bei 100° C. getrocknet.

		I.	II.	III.	IV.
Genommen Hydrat	=	0,3920	0,8458	1,0000	1,5000
Gefunden wasserfr. Oxyd	=	0,2904	0,6258	0,7406	1,1109
Verlust an Wasser	=	0,1016	0,2200	0,2594	0,3891
In Proc.	=	25,92	26,01	25,94	25,94

Mittel = 25,95 Wasser
„ = 74,04 Thonerde.

Diese procentische Zusammensetzung führt zur Formel:

$$Al_2O_3\ 2HO$$

wie dieses die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	Aequivalent	Auf 100 Theile berechnet	gefunden
Al_2O_3	= 51,4	74,06	74,04
2HO	= 18,0	25,94	25,95
	69,4	100,00	99,99

Diese Zusammensetzung des Hydrates stimmt überein mit derjenigen der löslichen Modification von W. Crum, welcher ebenfalls die Formel Al_2O_3 2HO zukommen soll. Ich habe desshalb versucht zu ermitteln, wenn schon es mir in diesem speciellen Falle unwahrscheinlich dünkte, ob dieses von mir hier mitgetheilte Hydrat dieselbe

Löslichkeit im Wasser zeigt, als wie dieses von Crum angegebene Hydrat. 1 Theil des frisch gefällten und gut ausgewaschenen Hydrates wurde in einem langhalsigen verschlossenen Kolben von 500 cc. Capacität mit destillirtem Wasser übergossen und zwar in solcher Menge, dass der Rauminhalt der Flasche fast bis zum Stopfen damit erfüllt war. Fast 12 Tage wurde die Flasche mit wenigen Unterbrechungen im kochenden Wasserbade erhalten, allein ohne dass eine Lösung erfolgt wäre. Ebenso wurde ein zweiter Theil des frisch gefällten, ausgewaschenen Hydrates mit einer grösseren Menge destillirten Wassers in einer geräumigen Schale längere Zeit gekocht unter Beachtung, dass das verdunstende Wasser stets durch neues heisses, in gleicher Quantität ersetzt wurde. Die von dem, durch Filtration getrennten unlöslichen Rückstande ablaufende Flüssigkeit zeigte keinen Thonerdegehalt. — Von den drei Hydraten der Thonerde, der Formel entsprechend:

$$Al_2O_3HO$$
$$Al_2O_3\ 2HO$$
$$Al_2O_3\ 3HO$$

lassen sich somit die zwei Hydrate mit 2 und 3 Aeq. Hydratwasser in grösserer Menge auf nassem Wege künstlich rein darstellen, und es dürfte nicht zu zweifeln sein, dass auch das Hydrat mit 1 Aeq. Wasser, dem Diaspor entsprechend, sich durch Präcipitation rein gewinnen lässt. Eine künstliche Darstellung dieses zuletzt genannten Hydrates und zwar im krystallisirten Zustande, hat uns bereits Sénarmont angegeben, da jedoch dieses Präparat nach der Gewinnungsart stets mit wasserfreier Thonerde gemengt ist, so dürfte dieses zum Studium der Eigenschaften desselben weniger geeignet erscheinen.

Ueber das Amylenoxyd.

Von Dr. Alexander Bauer.

(Eingesandt am 15. März.)

Wurtz hat in seiner Arbeit über die Glykole [1]) dargethan,

1) Ann. ch. phys. LV.

dass man durch Behandlung des Chlorhydrins des Aethylenglykols mit Kalilösung einen, dem Aldehyd isomeren Körper $\Theta_2H_4\Theta$ [1]) erhält. Dieser Körper, das Aethylenoxyd, zeichnet sich durch seine entschieden basischen Eigenschaften aus und ist als der wahre Aether des Glykols zu betrachten. Das nähere Studium dieser Verbindung hat zu so merkwürdigen Resultaten geführt, dass es höchst wünschenswerth ist, auch die demselben homologen Körper, die Aether der übrigen, bisher bekannten zweiatomigen Alkohole, kennen zu lernen.

Ich folgte daher der Aufforderung des Herrn Professor Wurtz, die Darstellung des Amylenoxydes zu versuchen und diesen Körper zu studiren. In folgenden Zeilen theile ich die Resultate mit, die ich im Laufe meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand erhielt.

Die erste Arbeit, die unternommen werden musste war dem Gesagten zu Folge die Darstellung des Amylglykols, wozu die Methode bereits von Wurtz (a. a. O.) angegeben wurde.

Die Bereitung dieses Körpers ist übrigens eine mit mehrfachen Schwierigkeiten verknüpfte Arbeit und ich werde daher im folgenden einige Bemerkungen über die Darstellung des Amylglykols vorausschicken.

Die Schwierigkeiten, den Amylenglykol rein darzustellen rühren vorerst daher, dass es schwer möglich ist, das Bromamylen $\Theta_5H_{10}Br_2$ (aus welchem man durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd und nachheriger Verseifung des gebildeten Acetats mit Kali, den Amylglykol darstellt), rein zu erhalten.

Bei der Darstellung des Bromamylens durch Einwirkung des Broms auf Amylen bilden sich nämlich nach Cahour's [2]) neben Bromamylen noch mehrere andere Produkte. Um das rohe Bromamylen zu reinigen, muss man es einer fraktionirten Destillation unterwerfen.

Bei dieser Destillation beobachtet man, dass das Thermometer

---

1) $\Theta = 12$, $\Theta = 16$, $H = 1$.

2) Cahours, Compt. rend. XXXI. 294.

vorerst zwischen 30 und 35° längere Zeit stehen bleibt, wobei eine leicht bewegliche ätherische Flüssigkeit überdestillirt, welche nur Spuren von Brom enthält, wovon man sie durch wiederholte Destillationen leicht befreien kann.

Dieser Körper enthält nach einer vorgenommenen Analyse in 100 Theilen:

	Versuch		Theorie
Kohlenstoff	83,90	Θ_5	83,33
Wasserstoff	16,72	H_{12}	16,60

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$\Theta_5H_{12} = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$$

Ohne Zweifel bildet sich dieser Kohlenwasserstoff, das Amylhydrür, neben Amylen, bei der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol, kann aber durch die fraktionirte Destillation, der man immer das Amylen unterwerfen muss, von demselben nicht getrennt werden, da sein Siedepunkt dem Siedepunkt des Amylens sehr nahe liegt. Da sich indess das Amylhydrür mit Brom nicht verbindet, so wird es, nachdem das Bromamylen bereits gebildet ist, demselben beigemengt bleiben und kann durch eine fraktionirte Destillation leicht von demselben getrennt werden.

Nachdem dieser Körper übergegangen ist, steigt das Thermometer fast gleichförmig und rasch bis gegen 160°. Das Produkt, welches während dieser Zeit übergeht, ist ein Gemenge des eben genannten Amylhydrürs mit dem gebromten Amylen Θ_5H_9Br. Sobald das Thermometer über 160° steigt, beginnt die Destillation des Bromamylens begleitet von einer theilweisen Zersetzung, die sich durch eine Schwärzung der Flüssigkeit und durch Bildung von Bromwasserstoffsäuregas kund giebt.

Die grösste Menge des Bromamylens geht zwischen 170° und 175° über. Ueber 180° ist die Zersetzung eine vollständige, schliesslich erhält man einen kohligen Rückstand im Destillationsgefäss.

Es ist wichtig zu bemerken, dass die Zersetzung durch die Destillation, bei Anwendung von wasserhaltigem Bromamylen schon bald über 50° eintritt, während sie bei der Destillation von vollkommen trockenem Bromamylen erst bei etwa 140° beginnt. Es ist daher

nothwendig, das Bromamylen vor seiner Destillation, nachdem man es mit Kalilösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen hat, über einigen Stücken Chlorcalcium zu trocknen.

Handelt es sich um die Darstellung des Amylglykols, wie in vorliegendem Falle, so ist es indess nicht vortheilhaft, das Bromamylen, einer vollständigen Destillation zu unterwerfen, es ist genügend, dasselbe einer theilweisen Destillation zu unterziehen. Man erhitzt es zu dem Ende bis 160° und betrachtet das über 160° zurückbleibende als Bromamylen.

Um die Menge von essigsaurem Silberoxyd zu berechnen, welche nöthig ist, um eine gewisse Menge Bromamylen in Amylglykolacetat zu verwandeln, genügt es nicht nach der theoretischen Formel die Menge des Silbersalzes zu berechnen; denn das Bromamylen enthält, wie aus den oben angeführten Umständen hervorgeht eine sehr veränderliche Menge von Brom, eine Menge, die sowohl weniger als auch mehr, wie die Formel angibt, betragen kann. Es ist daher nothwendig, in dem anzuwendenden Bromamylen die Menge des vorhandenen Broms durch Analyse zu ermitteln und dann einen kleinen Ueberschuss des Silbersalzes anzuwenden.

Die Reaction des essigsauern Silberoxyds auf das Bromamylen geht langsam vor sich und man muss das Gemenge beider Körper längere Zeit im Wasserbade erhitzen. Für eine Menge von 300 bis 400 Grm. Bromamylen sind hierzu 5 bis 6 Tage erforderlich. Nur auf diese Weise gelingt es ein reines, fast farbloses und von Bromverbindungen beinahe freies Acetat des Amylglykols zu erhalten.

Atkinson hat zur Darstellung des Glykols die Reaction des Bromäthylens auf essigsaures Kali benutzt. Ich habe versucht, auch bei der Darstellung des Amylglykols das essigsaure Silberoxyd durch essigsaures Kali zu ersetzen, um die Anwendung des kostspieligen Silbersalzes zu umgehen. Es ist mir dies auch gelungen. Eine alkoholische Lösung von getrocknetem essigsaurem Kali wirkt bei Gegenwart von freier Essigsäure auf das Bromamylen ein, wenn man das Gemenge dieser Körper mehrere Tage auf 100° erhitzt und es bildet sich essigsaures Amylenoxyd nach folgender Gleichung

$$2\left(\left.\begin{matrix} K \\ C_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta\right) + C_5H_{10}Br_2 = \left.\begin{matrix} \Theta_5H_{10} \\ 2(C_2H_3\Theta) \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2KBr.$$

Uebrigens geht die Reaction nur langsam vor sich und ich habe bisher stets der Anwendung des Silbersalzes, für die Darstellung des Amylglykols, den Vorzug gegeben. Ueber die quantitativen Ergebnisse dieser Methode werde ich in einer späteren Mittheilung Rechenschaft geben.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Acetat des Amylglykols ist nicht rein, sondern enthält insbesondere nicht unbeträchtliche Mengen von freier Essigsäure, welcher auch dessen saure Reaction zuzuschreiben ist, da das reine Acetat des Amylglykols vollkommen neutral ist.

Die Verseifung des Amylglykolacetats kann nicht mit Baryt vorgenommen werden, sondern man muss hierzu Kali anwenden und zwar, bei Rothglühitze geschmolzenes und im heissen Mörser so fein als möglich gepulvertes Kali. Diese Art der Verseifung erfordert grosse Vorsicht, da sich bei Hinzugabe von Kali die Flüssigkeit beträchtlich erhitzt und bei unvorsichtigem Zugeben von Kali leicht eine Zerlegung des Glykols erfolgen kann. Aber selbst wenn man alle für diese Verseifungsmethode nothwendigen, von Wurtz in seiner oben angeführten Abhandlung mitgetheilten Vorsichten beobachtet, so misslingt meistens der Versuch der Verseifung. Gewöhnlich schon bei der Verseifung mit der ersten Hälfte von Kali trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, destillirt man ab, so erhält man natürlich ein ebenfalls zwei Schichten bildendes Destillat. Die untere Schichte dieses Destillates ist Wasser mit Amylglykol, die obere besteht grösstentheils aus dem Monoacetat des Amylglykols $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}\\ H\\ \Theta_2H_4\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und aus den, dem ursprünglichen Acetat anhängenden Verunreinigungen.

Um aus diesem Destillat wieder Glykol zu gewinnen, muss man beide Schichten mittelst Scheidetrichter trennen, die obere neuerdings verseifen und die untere sehr langsam verdampfen lassen, wobei der Glykol zurückbleibt. Verluste sind dabei unvermeidlich und man muss daher diesen Uebelstand vermeiden, der nur in der Gegenwart von freier Essigsäure seinen Grund hat. Bei der Verseifung mit wasserfreiem Kali bildet sich nämlich durch seine Einwirkung auf Essigsäure, essigsaures Kali und Wasser. Das gebildete Wasser löst einen Theil

des neuerdings hinzugefügten Kalis auf und bildet Kalilösung, trennt sich von dem Acetat, welches in Wasser unlöslich ist als Schichte ab und steht der weitern Verseifung hinderlich im Wege. Bei der Destillation scheinen überdies durch die Gegenwart von Wasser noch andere Zersetzungsprozesse eingeleitet zu werden, die einen Verlust von Glykol verursachen.

Es ist am vortheilhaftesten, um diesen Uebelständen auszuweichen auf folgende Weise zu verfahren: Man versetzt vorerst das zu verseifende Acetat mit einer ganz geringen Menge von Kali, etwa dem zehnten Theil seines Gewichtes und destillirt dann ab. Das Destillat enthält nun keine oder nur sehr wenig freie Essigsäure dagegen Wasser. Man unterwirft es nun bevor man zur eigentlichen Verseifung schreitet einer fractionirten Destillation und entfernt alles, was unter 140° übergeht.

Die Hauptmasse der unter 140° übergehenden Flüssigkeit ist Wasser. Aber es gehen auch zugleich die oben erwähnten dem Acetat des Amylglykols stets anhängenden Verunreinigungen grösstentheils mit.

Unter diesen Verunreinigungen habe ich die Gegenwart des gebromten Amylens Θ_5H_9 Br. nachgewiesen, dessen Entstehung aus dem Bromamylen durch Einwirkung des essigsauren Silberoxyds sich leicht nach folgender Gleichung erklärt:

$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + AgBr.$$

Dieser Körper ist indess bei gut geleiteter Operation nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Es ist mir ferner gelungen, eine andere zwischen 120° und 130° siedende Flüssigkeit zu trennen, ich habe aber nur sehr wenig davon bekommen und war auch nicht im Stande sie vollkommen zu reinigen, kann mich daher auch nicht mit Sicherheit über ihre Natur aussprechen. Ich habe indess festgestellt, dass sie ein Acetat ist und die Analyse hat folgende Resultate ergeben: 100 Theile der Verbindung enthalten:

	Versuch	Theorie
Kohlenstoff	65,46	$\Theta_7 = 65,62$
Wasserstoff	10,88	$H_{12} = 9,37$
Sauerstoff	—	$\Theta_2 = 25,00$
		99,99

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $\Theta_7H_{12}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ nahezu überein.

Die Gegenwart dieses Körpers kann durch Einwirkung des essigsauren Silberoxyds auf das gebromte Amylen Θ_5H_9Br nach folgender Gleichung

$\Theta_5H_9\,Br + \left.\begin{matrix}Ag\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + AgBr$ erklärt werden.

Es kann die Bildung dieses Produktes auch dadurch erklärt werden, dass unter gewissen Umständen dem Mono-Acetat des Amylglykols durch Kali, zwei Aequivalente Wasser entzogen werden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}''\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta.$$

Hat man alle angeführten Vorsichten befolgt, so erhält man erfahrungsgemäss von 100 Grammen Acetat etwa 24 Grm. reinen Amylglykol, der bei 177° siedet. Nie gelingt es aber den Amylglykol frei von einer bei einer höheren Temperatur siedenden und mit Wasser nicht mischbaren öligen Substanz zu erhalten, welche, wenn sie in etwas erheblicher Menge vorhanden ist, den Siedepunkt des Amylglykols beträchtlich erhöht.

Man muss den Amylglykol in sehr gut schliessenden Flaschen aufbewahren, da er sich an der Luft verändert und eine braune Farbe annimmt. In einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, behält er seine Farblosigkeit bei.

Ich kann indess nicht sagen, ob diese Veränderung auch bei ganz reinem Amylglokyl eintritt.

Um das Chlorhydrin des Amylglykols darzustellen musste die Einwirkung der Salzsäure auf den Amylglykol studirt werden.

Die Salzsäure wirkt in jeder Form auf den Amylglykol ein. Lässt man den Amylglykol mit gasförmiger Salzsäure einige Tage in Berührung, so verbindet sie sich vollständig mit dem Glykol, der sich in zwei Schichten trennt.

Leitet man gasförmige Salzsäure durch Amylglykol, den man

im Wasserbade auf nahezu 100° erhitzt, so ist die Wirkung eine sehr energische, der Glykol schwärzt sich vollständig und wird dünnflüssig. Aber weder die erste noch die zweite Reaction liefern das Chlorhydrin des Amylglykols.

Um diesen Körper darzustellen, verfährt man am zweckmässigsten auf folgende Weise: Man mischt in einem Ballon mit langem Halse, den mit etwa seinem doppeltem Volum Wasser verdünnten Glykol, mit wässeriger Salzsäure und erhitzt dann den Ballon durch einige Stunden im Wasserbade auf 100°.

Die Flüssigkeit bräunt sich und trennt sich in zwei Schichten. Das Chlorhydrin $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}\underset{Cl}{O}$ befindet sich sowohl in der oberen, als auch und zwar grösstentheils in der unteren wässerigen Schichte. Es ist mir nicht gelungen, diesen Köper in reinem Zustande abzuscheiden, er scheint sich durch die Destillation zu zerlegen.

Behufs der Darstellung des Amylenoxydes ist dies aber auch nicht nöthig, denn wenn man die salzsaure Flüssigkeit, welche das Chlorhydrin in Lösung enthält mit Kalilösung versetzt, so wird anfangs die Salzsäure neutralisirt und später das Chlorhydrin, begleitet von einer heftigen Reaction und Wärmeentwickelung unter Abscheidung eines ätherischen flüchtigen Körpers zerlegt.

Nimmt man diese Zerlegung in einem Apparat vor, der das Auffangen der sich entwickelnden Dämpfe gestattet und erhitzt man die Flüssigkeit nach beendigter Reaction bis zum Kochen, so erhält man in der Vorlage ein zwei Schichten bildendes Destillat. Die untere Schichte ist Wasser, die obere enthält das Amylenoxyd neben mehreren Chlorverbindungen, die ich nicht näher untersucht habe.

Destillirt man diese Flüssigkeit über einige Stückchen geschmolzenes Kali ab, trocknet sie dann mittelst Chlorcalcium und unterwirft sie der fractionirten Destillation, so bemerkt man, dass die Hauptmasse bei 95° übergeht. Diese Flüssigkeit ist das Amylenoxyd, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, welche mit Substanzen von verschiedenen Bereitungen vorgenommen wurden. Die Fehler, die diesen Analysen anhängen rühren daher, dass die angewendete Substanz nicht absolut frei von Chlorverbindungen war.

100 Theile der Substanz enthalten:

	Versuch			Theorie
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	69,48	68,90	69,20	$C_5 = 69,76$
Wasserstoff	11,74	11,74	11,83	$H_{10} = 11,62$
Sauerstoff	—	—	—	$O = 18,60$
				99,98.

Aus diesen Resultaten berechnt sich die Formel:

$$C_5H_{10}O,$$

welche durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurde. Folgendes sind die Resultate dieser Bestimmung:

Gewichtsdifferenz des Ballons	0,2447
Temperatur der Wage	11°
Temperatur, bei der der Ballon zugeschmolzen wurde	176°
Barometerstand	747mm.
Volumen des Ballons	244cc.
Volumen der zurückgebliebenen Luftblase	11cc.

Aus diesen Daten berechnet sich als Dampfdichte des Amylenoxydes für eine Condensation von vier Volumen die Zahl 2,952. Die theoretisch berechnete Dampfdichte des Amylenoxydes ist: 2,805.

Die Dichte des Amylenoxydes wurde für 0° gleich 0,8244 gefunden.

Das Amylenoxyd brennt leicht und mit einer leuchtenden Flamme, sein Geruch ist angenehm ätherisch, sein Geschmack sehr scharf. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es mischt sich vollkommen und in jedem Verhältniss mit dem Amylglykol, sowie mit allen Säuren. Bisher ist es mir nicht gelungen, durch Erhitzen dieses Körpers mit Wasser wieder Glykol darzustellen. Mit wasserfreier Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre durch mehrere Tage im Oelbade erhitzt, nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an. Unterwirft man sie nachher der Destillation, so geht der grösste Theil zwischen 120° und 130° über, es bleibt allerdings ein kleiner Theil zurück, der über 140° siedet und der die Zusammensetzung vom Acetat des Amylglykols hat, aber ich konnte daraus durch Verseifung mit Kali, (wohl nur weil ich mit sehr kleinen Mengen gearbeitet habe) keinen Amylglykol darstellen.

Ich bin in diesem Augenblicke im Laboratorium des Herrn Prof.
urtz, wo auch die eben angeführten Versuche ausgeführt wurden,
t dem weiteren Studium des Amylenoxyds beschäftigt und werde
r sein Verhalten zu Säuren, zum Glykol und zu Wasser in einer
iteren Mittheilung Rechenschaft geben.

Die bisherigen Versuche gestatten noch nicht das Verhältniss
tzustellen, in welchem das Amylenoxyd zu dem ihm isomeren Valeral-
lyd steht und wie weit es sich in seinen Eigenschaften dem homo-
gen Aethylenoxyd nähert.

Ueber intermediäre Reihen mehratomiger Verbindungen.

Von M. Lourenço.

(Eingesandt am 15. März.)

Ich habe früher bei Gelegenheit der Mittheilung über die Ent-
ckung des Diaethylenglycols darauf hingewiesen, dass bei den mehr-
migen Verbindungen gewisse Reihen von Körpern existiren, welche
ch Verdichtung von 2 Molecülen einer Verbindung unter gleich-
igem Austritt von 1 oder 2 Aequivalenten Wasser entstehen.
der Absicht die Bedingungen der Bildung dieser interessanten Ver-
dungen, die schön sowohl in der unorganischen als organischen
mie mehrere Vertreter haben, zu studiren, liess ich Glycol auf
rnsteinsäure in äquivalenten Mengen in einer zugeschmolzenen Röhre
90° 10 Stunden lang einwirken.

Ich dachte die Reaction würde unter diesen Bedingungen nach
r folgenden Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{array}{l}C_2H_4\\H_2\end{array}\right\}O_2 + \left.\begin{array}{l}C_4H_4O_2\\H_2\end{array}\right\}O_2 = \left.\begin{array}{l}C_2H_4\\C_4H_4O_2\\H_2\end{array}\right\}O_3 + H_2O$$

Glycol Bernsteinsäure.

Das Ergebniss bestätigte meine Vermuthung. Die Bernstein-
ure, in der Kälte in Glycol unlöslich, löste sich bei Erwärmung
llkommen darin auf und ich erhielt durch Abkühlung eine klare
mogene Flüssigkeit, von der Consistenz des Glycerins, die einen

sauren Geschmack besass, eine stark saure Reaction zeigte und sich durch Destillation zersetzte. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, doch löst sie sich darin ebenfalls leicht auf, wenn sie vorher in einer geringen Menge Alkohol gelöst wurde. Ich benutzte dieses Verhalten, um sie von der geringen Menge unzersetzt gebliebener Bernsteinsäure zu befreien, indem ich die erhaltene Flüssigkeit in wenig Alkohol auflöste und mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzte. Es trat Trübung ein und beim Stehen schied sich eine geringe Menge Bernsteinsäure ab. Die filtrirte und durch Destillation im Wasserbade von Alkohl und Aether befreite Lösung wurde auf 200° erhitzt, um sie vom Ueberschuss des Glycols zu reinigen. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit besass die oben angedeuteten Eigenschaften und gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,406 Grm. Substanz gaben 0,656 Kohlensäure und 0,242 Wasser.
II. 0,308 Grm. gaben 0,498 Kohlens. und 0,178 Wasser.
III. 0,506 Grm. gaben 0,825 Kohlens. und 0,291 Wasser.
IV. 0,508 Grm. gaben 0,889 Kohlens. und 0,283 Wasser.

In Procenten:

	Gefunden					berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	Mittel		
C —	44,07	44,18	44,45	45,04	44,43	C_6 —	44,44
H —	6,62	6,42	6,39	6,19	6,27	H_{10} —	6,16
Θ —	„	„	„	„	„	Θ_5 —	49,40
							100,00

Diese Zahlen geben die Formel

$$C_6H_{10}\Theta_5 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_4\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$$

Diese interessante Verbindung besitzt eine dem Diaethylenglycol ähnliche Constitution und man kann sie als Diaethylenglycol betrachten, in welchem ein Molecül Aethylen durch das Radical Succinyl vertreten ist, wie man leicht aus den Formeln ersieht:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_4\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$$

Diaethylenglycol   Aethylenbernsteinsäure.

Ich werde diese Substanz Aethylenbernsteinsäure (*acide succino-éthylénique*) nennen. Die Verbindungen dieser Art, seien sie Alkohole

n, einerlei oder verschiedene zweiatomige Radicale enthal-
i die Eigenthümlichkeit, dass sie, wenn einmal ihre eigene
ollkommen bestimmt ist, keinen Zweifel zulassen, dass die
die sie zusammensetzen, zweiatomig sind, da es unmöglich
rmel dieser Verbindungen zu halbiren. Man kann sich
, um die Basicität gewisser zweiatomiger Säuren zu be-
lieses Mittels mit Vortheil bedienen, wie es bereits von
emikern geschehen ist. Ich hoffe hierauf wieder zurückzu-
venn ich die Versuche, die ich in dieser Richtung bereits
und die mich gegenwärtig noch beschäftigen, mittheilen

Basicität der Aethylenbernsteinsäure wurde durch die Ana-
Silbersalzes festgestellt.
Lösung der Säure wurde genau mit Ammoniak neutralisirt
kommen neutrales Silbernitrat gefällt. Es bildete sich ein
inöser, in Säuren sehr leicht löslicher Niederschlag. Dieser
gewaschen, zwischen Fliesspapier unter der Presse ausge-
d über Schwefelsäure getrocknet; zwei verschiedene Dar-
aus derselben Lösung lieferten folgende Resultate:

ocenten:

Gefunden		berechnet					
I.	II.	Salz mit 1 Aeq. Silber			Salz mit 2 Aeq. Silber		
20,59	21,57	Θ_6	—	26,75	Θ_6	—	19,15
2,42	2,58	H_9	—	3,72	H_8	—	2,12
54,48	51,79	Ag	—	40,15	Ag_2	—	57,44
„	„	Θ_5	—	29,38	Θ_5	—	20,29
				100,00			99,00

sieht aus diesen Zahlen, dass sich eine merkliche Quanti-
äthylenbernsteinsaures Silber bei beiden Versuchen gebildet
nähern sich die gewonnenen Zahlen viel mehr denjenigen,
Salze mit zwei Aequivalenten Silber entsprechen. Ich gebe
ltate nur als vorläufige, indem ich jedenfalls die Analysen
n werde.

steinsäureglycol. Wird die Aethylenbernsteinsäure einer Tem-
on nahezu 300° ausgesetzt, so giebt sie Wasser ab und liefert
bkühlung eine krystallinische Masse, die ungefähr bei 90°

schmilzt. Sie schmilzt in kochendem Wasser zu einem dicken Oel, das durch Abkühlung fest wird und der Flüssigkeit durchaus keine saure Reaction ertheilt, wenn die angewandte Aethylenbernsteinsäure rein ist. Dieser Umstand giebt ein Mittel an die Hand, sie von freier Bernsteinsäure zu reinigen. Die feste Masse wird in Wasser geschmolzen, zwei- oder dreimal decantirt, das abgekühlte Product zwischen Fliesspapier ausgedrückt und bei 160° getrocknet.

Dieser Körper gab bei der Analyse folgende Resultate, die sich auf Producte von zwei Operationen beziehen:

I. 0,520 Grm. Substanz gaben 0,942 Kohlens. und 0,266 Wasser.
II. 0,4145 Grm. Substanz gaben 0.752 Kohlens. und 0,221 Wasser.

In Procenten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	berechnet	
Θ	49,39	43,48	$Θ_6$	50,00
H	5,68	5,92	H_8	5,56
Θ	„	„	$Θ_4$	44,44

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$Θ_6H_8Θ_4 = \left.\begin{matrix}Θ_2H_4\\Θ_4H_4Θ_2\end{matrix}\right\} Θ_2$$

nach der die analysirte Verbindung Bernsteinsäureglycol ist.

Es ist diess das erste entschiedene Beispiel einer chemischen Verbindung, in welcher ein zweiatomiges Radical zwei Atome typischen Wasserstoffs in einer ebenfalls zweiatomigen Verbindung ersetzt.

Dieser Aether ist vollständig neutral, unlöslich in Wasser und Aether, aber in grosser Menge in siedendem Alkohol löslich, aus welchem er sich beim Erkalten wieder in sehr kleinen Krystallen niederschlägt. Er zersetzt sich durch Destillation.

Wahrscheinlich ist es, dass auch andere zweibasische Säuren mit Glycol den vorher beschriebenen analoge Säuren oder Aether bilden werden. Ich bin gegenwärtig im Laboratorium von Prof. Wurtz mit Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt.

E.

Ueber die Reinigung des Colophoniums.

Von Dr. H. Weidenbusch.

(Eingesandt am 22. März).

Unter vorstehender Ueberschrift macht ein angeblich in England l Hannover patentirtes neues Verfahren die Runde durch viele cheche und technische Zeitschriften. Eine nähere Beleuchtung dessel- vom Standpunkte der Praxis dürfte nicht ungeeignet sein, da in dem betreffenden Artikel gemachten Angaben dem Chemiker Fach schon von vornherein als höchst unwahrscheinlich erscheinen ssen.

Die Reinigung des Colophons soll nämlich nach der Entdeckung ı Hunt und Pochin auf der bisher unbekannt gebliebenen Thathe beruhen, dass „entgegen der früher allgemein verbreiteten Anıme, dass das Colophon zu den nicht flüchtigen Stoffen gehöre, es ınoch flüchtig sei" und sich daher durch blosse Destillation von ı es begleitenden, färbenden Beimengungen befreien lasse. Allerıgs ist unsere Kenntniss der Produkte der trocknen Destillation des lophons bis jetzt eine äusserst dürftige, und beschränkt sich fast r auf einige von Deville und Fremy ermittelte Thatsachen, nach ein gelbes, dickliches Oel von der Formel $C_{40}H_{28}O_2$ als Dellationsprodukt erhalten werde. Aber dass ein sauerstoffhaltiger rper von einem gewiss hohen Atomgewicht wie das Colophon, einer mperatur von 400° widerstehen sollte, ist ohne Analogie und rum an und für sich schon sehr unwahrscheinlich; die Erfahrung gt uns aber auch direkt, dass die Destillation des Colophons zum reck der Darstellung von Zersetzungsprodukten den Gegenstand ıer umfangreichen Industrie seit Jahren bildet, deren Verfahrungsisen die sprechendsten Beweise gegen die Angaben des Patents von ınt und Pochin liefern.

Die Patentträger wollen beobachtet haben, dass, wenn das Coıhon in einem Kolben auf 200° erhitzt werde, sich Dämpfe erheben, lche sich zu Tropfen verdichten und ziehen daraus den merkwürgen Schluss auf die unveränderte Flüchtigkeit des Harzes. Sie beıreiben dann einen Destillirapparat, in dem das Harz auf freiem

Feuer bei 400° abdestillirt werden soll, während fortwährend ein Strom von Wasserdampf von einem Druck von 10 ℔ pr. □″, also einer Temperatur von c. 115° in das Harz einströmt. Zur Verdichtung der Harz- und Wasserdämpfe dient dann eine sehr umständliche Kühlvorrichtung, aus der das Harz in wasserhaltiger Form und in 3 verschiedenen Zuständen, die sich durch Farbe und Consistenz unterscheiden sollen, abfliesst. Das Entwässern des Harzes soll schliesslich im Vacuo oder mit überhitzten Wasserdampf bewerkstelligt werden.

Halten wir hiermit die Erfahrungen zusammen, die in der Industrie über die Destillation des Colophons vorliegen, so ergibt sich, dass die oben erwähnten bei 200° beobachteten Dämpfe und Tropfen schon Zersetzungsprodukte des Colophons sind und zunächst aus einem zwischen 140 und 160° siedenden Oel und, wie Grimm [1]) nachgewiesen hat, einer schwachen Essigsäure bestehen. Das Oel besteht nach einer noch nicht vollendeten und noch nicht publicirten Untersuchung Schiels aus einem sauerstofffreien, dem Terpentinöl nahestehenden, und damit isomeren Körper (Devilles Tereben) und einem sauerstoffhaltigen von niedrerem Siedpunkt (Devilles Colophen), wofür Schiel die Formel $C_{24}H_{20}O_2$ gefunden hat, die aber nach ihm weiterer Bestätigung bedarf. Es ist dieses Oel als deutsches Terpentinöl, Harzessenz bekannt und von Vohl [2]) Pinolin genannt worden. Wenn derselbe in dem betr. Artikel sagt, es werde zu Anfang der Destillation des Harzes das darin noch enthaltene Wasser, sowie die geringe Menge eines leichten, ätherischen Oels, welches dasselbe enthält, ausgetrieben, so lässt diess auf die Annahme Vohls einer Präexistenz des Oels schliessen, die hier doch nicht statthaft ist. Denn das Colophonium kann der Art seiner Darstellung nach wohl keinen flüchtigen Körper mehr enthalten, und müsste ja, wenn die Harzessenz fertig darin gebildet wäre, durch blosse Destillation mit Wasser diesen Körper abgeben. Eben so wenig kann diess von der Essigsäure angenommen werden, es müssen beide Körper vielmehr als Zersetzungsprodukte des Colophoniums betrachtet werden.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CVII. 255.
2) Dingl. pol. J. CXLVII. 304.

Bei der Destillation erhebt sich die Temperatur des Apparates mälig auf 400° und es beginnt hier das Auftreten der eigentlichen rzöle neben gleichzeitiger, starker Bildung von Gasen, die aus hlensäure, Elayl etc. bestehen. Neben dem Oel geht während der nzen Destillation eine Wasserbildung her, die, wie ich weiter unten chzuweisen beabsichtige, theoretisch nach der bis jetzt gültigen Zummensetzung des Colophons gefolgert werden muss. Der gemeinse Charakter dieser Harzöle ist Dickflüssigkeit, die Neigung sich der Luft und zwar vorzugsweise schön indigoblau zu färben, und nach dem Stadium der Destillation wechselnde Mengen von Sauerf aus der Luft zu absorbiren. In dünner Ausbreitung der Luft geboten, trocknen sie wieder zu einem spröden Harz ein. Mit den kalien, alkalischen Erden gehen sie seifenartige Verbindungen ein, st unter Bildung eines Seifenleims bei den Ersteren, aber alle diese fen sind der Zersetzung durch die Luft unterworfen. Am bekanntem ist die Kalkverbindung, die im wasserfreien Zustand mit friem Harzöl in Berührung gebracht, mit diesem zu einer gelatinösen sse erstarrt, die in dieser Form die bekannte englische oder belche Wagenschmiere darstellt. Ein tieferes Eindringen in die chesche Constitution dieser Körper war bisher nicht möglich, weil bei n hohen Siedpunkt der Oele das Thermometer kaum mehr anwend: ist, und daher die fraktionirte Destillation keine scharfen Trenngen liefert, dann aber, weil sich für die seifenartigen Verbindun1 oder die Salze der ohne Zweifel sauren Oele, keine trennenden sungsmittel auffinden liessen, die eine Abscheidung von dem freien l unverbundnen Harzöl möglich machten. Es ist aus diesen Grün1 ein sehr bedeutender Fabrikationszweig noch immer ohne eine entlich theoretische Grundlage, und alles was wir bisher über die rzöle wissen, beschränkt sich auf die Arbeiten von Deville und emy, welcher letztere als Produkt der trocknen Destillation des lophons ein dickliches, gelbes Oel das Resinein angibt, wofür er Formel $C_{40}H_{28}O_2$ aufstellt — welche auch Schiel für dieses l bestätigt fand.

Die Zweifel über die Formel des Colophons sind bekanntlich ch nicht gehoben, wonach Planchet und Sell es als Oxyd des rpentinöls mit $C_{20}H_{16}O_2$ bezeichneten. Alle Analysen lieferten für

diese Formel zu wenig Wasserstoff, und leihen daher der Rose'schen Formel eine grössere Stütze, wonach das Colophon aus $C_{40}H_{30}O_4$ besteht. Es würde sich aus ihr die Bildung des Harzöls einfach durch Austreten von Wasser erklären, welch letzteres wie schon erwähnt, das Oel bis zuletzt begleitet.

Ich habe in Vorstehendem nicht sowohl beabsichtigt auf den chemischen Charakter der Produkte der Destillation des Colophons einzugehen, was einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben soll, als vorzugsweise darauf, dass die Angaben des Patentes von Hunt und Pochin über die Reinigung des Colophons mit dessen chemischer Natur unvereinbar sind, und wenn diese Reinigung überhaupt eine Thatsache ist, so muss sie auf ganz andere Weise bewerkstelligt werden, als die bisher bekannt gewordenen Verfahrungsweisen es angeben. Die Farbe des ursprünglich weissen Colophons wird durch längeres Erhitzen und Ueberhitzen allmälig dunkel, weil sich hierbei die braune Colopholsäure, ein übrigens nicht näher untersuchter Körper, bilden soll. Jede Destillation würde also die Bildung dieser Säure vermehren und begünstigen und es ist also schon desshalb nicht einzusehen, wie die Destillation das Mittel zu ihrer Beseitigung sein sollte.

Ueber das Verhalten der Citronensäure und Aepfelsäure gegen essigsaures Bleioxyd und Ammoniak.

Von Delffs.

(Eingesandt am 26. März).

In Rose's analytischer Chemie [1]) findet sich unter den Reactionen der Citronensäure die Angabe, dass in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd durch Citronensäure sogleich ein starker Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd erzeugt werde, der in Ammoniak sehr schwer auflöslich sei, jedoch leichter auflöslich werde, wenn die Citronensäure gleich anfangs, bei der Entstehung des Niederschlags,

---

1) Bd. I. S. 699.

len Ueberschuss gegen die Menge des essigsauren Blei-
unden war. Ferner heisst es an einer anderen Stelle des-
s[1]) bei den Reactionen der Aepfelsäure: „In einer Auf-
essigsaurem Bleioxyd bewirkt die Auflösung von Aepfel-
h eine starke Fällung von äpfelsaurem Bleioxyd. — —
pfelsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, aus dieser
dessen gefällt, wenn die freie Säure mit Ammoniak ge-
Noch mehr hinzugefügtes Ammoniak löst indessen den
vollständig auf."

ier Wiederholung dieser Reactionen stellte sich das Ver-
tronen- und äpfelsauren Bleioxyds gegen Ammoniak ziem-
heraus, indem die von Rose beim citronensauren Blei-
efügte Clausel, dass die Löslichkeit desselben in Am-
nem gewissen Grade durch das Vorwiegen der Säure ge-
ge des angewandten essigsauren Bleioxyds bedingt werde,
s äpfelsaure Bleioxyd auszudehnen ist. Es zeigte sich
unter gleichen Umständen das äpfelsaure Bleioxyd weit
n Ammoniak löslich ist, als das citronensaure Bleioxyd.
ch Rose's Darstellung eher das Gegentheil annehmen
it zu vermuthen, dass die beiden Säuren beim Anstellen
mit einander verwechselt wurden, und dass sich dadurch
Irrthum in den sonst so zuverlässigen Führer für die
hemie eingeschlichen hat.

---

g gasförmiger Verbindungen durch electrisches Glühen.

durch den Funkenstrom einer Inductionsmaschine hinreichend rasch und scharf würden bewerkstelligen lassen, um in einem Vorlesungsversuch das Verhältniss des Raumes, welchen zusammengesetzte Gase einnehmen zu dem, welchen ihre Bestandtheile erfüllen zur Anschauung zu bringen. Sie haben zu diesem Ende eine Anzahl von zusammengesetzten Gasen, so wie die Dämpfe einiger Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkte der Einwirkung des Funkenstroms eines Ruhmkorff'schen Apparates unterworfen. Gleichzeitig haben sie untersucht, wie sich die Gase und Dämpfe unter dem Einfluss electrisch-glühender Platin- und Eisendrähte verhalten, und welche Wirkung die hohe Temperatur des Flammenbogens auf sie ausübt.

Zu den Versuchen mit dem Funkenstrom kann man sich in den meisten Fällen eines gewöhnlichen Eudiometers oder Hebereudiometers bedienen, nur in solchen Fällen, wo sich Kohle, oder überhaupt feste Körper abscheiden, sind diese nicht geeignet, da die Leitung zwischen den Platinspitzen leicht hergestellt wird. Sie bedienen sich desshalb zu diesen Versuchen eines einfachen Apparates, der aus einer U förmig gebogenen Glasröhre besteht, die am kürzern Schenkel zugeschmolzen ist; in diese ist ein Platindraht eingeschmolzen, und ausserhalb ist das Rohr mit einem Platindraht umgeben, dessen Ende von dem ersteren einige Millimeter entfernt ist. Das Rohr wird nun mit Quecksilber gefüllt, und der kürzere Schenkel in das Eudiometer eingeführt. Werden nun die Poldrähte der Inductionsmaschine der eine in das Quecksilber der Wanne, der andere in das des U förmig gebogenen Rohres eingeführt, so ist der Funkenstrom im Gang; ist durch Abscheidung fester Theile zwischen den Platinspitzen die Leitung hergestellt, so lässt sich die Röhre leicht herausnehmen und reinigen. Der Apparat zum Glühen von Platin- oder Eisendraht, so wie zur Erzeugung des Flammenbogens ist ganz ähnlich.

Bei ihren Versuchen erhielten sie folgende Resultate:

Ammoniak, NH_3. — 4 CC. wurden bei guter Witterung in $1^1/_2$—2 Stunden durch den Funkenstrom einer kräftigen Electrisirmaschine vollständig zersetzt, wobei sich das Volumen verdoppelte; durch einen Draht von 60mm. Länge und 0,2mm. Durchm., der durch 6 Bunsen'sche Elemente zum Glühen gebracht wurde, waren 4 CC. nach einer Stunde noch nicht vollständig zersetzt, bei Anwendung von 20 Ele-

menten, und eines gewundenen Drahtes von 0,4 mm. Durchmesser, der zur stärksten Weissglühhitze erhitzt wurde, wurden 25 CC. in 15—20 Minuten vollständig zersetzt. Durch den Flammenbogen wurden 23 CC. in 5 Minuten vollständig zersetzt.

Bei Anwendung des Funkenstroms der Inductionsmaschine lieferte 5,5 CC. Ammoniak in 4 Minuten 11 CC. Gas, 11,3 CC. Ammoniak in 7 Minuten 27,7 CC. Gas.

Methylamin, C_2H_5N. Bei Anwendung des Funkenstroms bilden sich zuerst weisse Krystallnadeln, die jedoch bald verschwinden, und die Wand der Röhre bezieht sich mit einer theerartigen Materie. 41 Volumtheile = 5,1 CC. geben nach 30 Minuten 110 Vol. Gas statt 123 Vol. die theoretisch erhalten werden sollten.

Trimethylamin, C_6H_9N. Die Zersetzung durch den Funkenstrom geht nur langsam vor sich, es scheidet sich viel theerartige Substanz aus; 29,5 Vol. = 3,7 CC. Gas geben nach 50 Minuten ein Maximum von 115 Vol. = 14,4 CC. Gas statt 147,5 Vol.

Aethylamin, C_4H_7N. Die Zersetzung wurde bei 36° vorgenommen. Nach 30 Minuten hatte das Gas das Maximum der Ausdehnung erreicht; 42 Vol. = 5,2 CC. Aethylamingas lieferte unter beträchtlicher Theerausscheidung 121 Vol. Gas, das nach Cyanäthyl roch; man hätte 168 Vol. erhalten sollen.

Cyan, C_2N. Elektrisch glühende Eisendrähte zersetzten es langsam aber vollständig, unter Bildung von Gusseisen, es bleibt das gleiche Volum Stickgas zurück. Durch den Flammenbogen wird die Zersetzung schneller bewirkt, die Kohle scheidet sich in dicken Flocken ab. Enthält das Cyan Wasser, so beobachtet man eine beträchtliche Volumvermehrung, wahrscheinlich bildet das Gas mit dem Wasser Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, welches letztere sich in Stickstoff und Wasserstoff spaltet. Die Zersetzung mittelst des Funkenstroms gelingt nicht gut; 31 CC. Cyangas waren nach $1^1/_2$ stündiger Behandlung auf 29 CC. vermindert, wobei 21 CC. Cyan unzersetzt geblieben waren.

Stickstoffoxydul, NO. 30—40 CC. wurden durch die glühende Eisenspirale in 3—4 Minuten vollständig zerlegt, wobei sich Eisenoxyd bildete, und das ursprüngliche Volumen an Stickstoff zu-

rückblieb, dieselbe Erscheinung brachte der Flammenbogen von einer Eisenspitze übersprühend hervor.

Die Platinspirale zeigt bei kurzem Glühen keine Veränderung, bald aber treten rothe Dämpfe auf, und das Gasvolum vermehrt sich. Nach 5—6 Minuten tritt eine Gasverminderung ein, und die rothen Dämpfe verschwinden. Es bildet sich Untersalpetersäure, die sich mit dem Quecksilber verbindet. 44,8 CC. lieferten nach 6 Minuten 59,4 CC. statt 67,2 Vol.

Durch den Funkenstrom wird es langsam zersetzt, bei längerem Durchschlagen bildet sich theilweise Untersalpetersäure. 9 CC. lieferten nach $2^1/_2$ stündiger Behandlung 13 CC. Gas von röthlicher Färbung, nach weiterem $1^1/_2$ stündigen Durchschlagen war das Gasvolumen auf 8 CC. vermindert.

Stickoxyd, NO_2. Die Zersetzung gelingt sehr schön durch die glühende Eisenspirale, die unter Funkensprühen verbrennt. Die Zersetzung ist vollständig, 46,9 CC. NO_2 geben nach 5 Minuten 23,2 reines Stickgas. Durch den Induktionsstrom geht die Zersetzung nur langsam von Statten, 49 CC. gaben nach $1^1/_2$ Stunden 25 CC. Stickgas, die durch längeres Durchschlagen bis auf 24 CC. herabgedrückt wurden; der Sauerstoff war vom Quecksilber absorbirt worden.

Kohlenoxyd, CO. Trockenes Kohlenoxyd erlitt gar keine Veränderung.

Kohlensäure, CO_2. 30 CC. Kohlensäure wurden durch den Flammenbogen in $^3/_4$ Stunden zu Kohlenoxyd reducirt; bei Anwendung von Stahlfedern zeigte sich eine Volumvermehrung; offenbar wurde durch den Kohlenstoff des Stahls Kohlenoxyd gebildet. Durch den Funkenstrom wurden 30 CC. Kohlensäure langsam zersetzt, bis nach einer halben Stunde das gebildete Kohlenoxyd mit dem freigewordenen Sauerstoff explodirte, und wieder Kohlensäure bildete, worauf die Zersetzung von neuem begann.

Schwefelkohlenstoff, CS_2. 30 — 40 CC. Schwefelkohlenstoffgas wurden bei 70° in wenigen Minuten durch die glühende Eisenspirale zersetzt, es bildete sich unter Kohleausscheidung Schwefeleisen, durch die Platinspirale erfolgt die Zersetzung auch, der Kohlenmasse findet sich freier Schwefel beigemengt.

Grubengas, C_2H_4. Eine glühende Eisenspirale zerlegt das

Grubengas nur langsam, in einer halben Stunde hatten sich 16 CC. zu 26 ausgedehnt, der Eisendraht hatte Kohlenstoff aufgenommen; durch den Flammenbogen dehnten sich 29 CC. in einer Viertelstunde auf 53 CC. aus.

Durch den Funkenstrom wurden 10 CC. in einer halben Stunde auf 18,3 CC. ausgedehnt, der Funken zeigt ein hellblaues Licht, das schnell in Violett übergeht; zwischen den Platinspitzen schied sich ein dünner Kohlenfaden aus.

Oelbildendes Gas, C_4H_4. Bei Einwirkung der glühenden Platinspirale schied sich viel Kohle aus, ohne dass das Volum verändert wurde, wahrscheinlich hat sich Grubengas gebildet; durch den Flammenbogen erhielten sie nach 10 Minuten aus 23 CC. unter starker Kohlenausscheidung 40 CC. Gas. Aehnlich verhält sich der Funkenstrom, 7 CC. lieferten nach 25 Minuten 12,25 CC. Gas statt 14 CC., die Ausdehnung ist im Anfang sehr rasch, woraus hervorgeht, dass das ölbildende Gas sogleich in Kohle und Wasserstoff zerlegt wird.

Schweflige Säure, SO_2. Durch die glühende Eisenspirale wird das Gas sehr leicht zersetzt, es bildet sich Schwefeleisen und Eisenoxyd; durch den Funkenstrom wird das Gas langsam zersetzt, 11 CC. waren nach 8 Stunden zu 4 CC. vermindert, diess war reine schweflige Säure, es hatte sich eine braune Masse gebildet, eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefel ($3SO_2 = S + 2SO_3$).

Schwefelwasserstoffsäure, HS. Durch die Eisenspirale gelingt die Zersetzung nicht vollständig, durch den Flammenbogen wird das Gas vollständig zersetzt, auch der Induktionsfunke zerlegt das Gas leicht und vollständig. Der Funke ist anfangs blau, und geht ins Violette über.

Phosphorwasserstoff, PH_3. Die Zersetzung geht sehr leicht von statten, das Gas sollte 1,5 Vol. Gas geben, doch ist die Volumveränderung schwer zu beobachten, da es stets mit Wasserstoff gemengt ist, der amorphe Phosphor setzt sich als braunes Pulver ab.

Chlorwasserstoffsäure, ClH. Die glühende Eisenspirale bewirkt die Zersetzung rasch, wobei sich weisse Nebel von Eisenchlorür bilden, doch gelingt es schwer, die letzten Spuren zu zersetzen. Durch den Funkenstrom geht die Zersetzung sehr langsam vor sich.

Fluorsiliciumgas, $SiFl_2$. Es war kaum eine Wirkung zu bemerken, das Licht des Funkens ist hellbraun. L.

Beiträge zur Lehre von der Erschöpfung des Bodens durch die Kultur.

Von Prof. Dr. Emil Wolff.

(Mittheilungen aus Hohenheim v. Director Walz 1860. Heft V. 161.)

Der Verf. theilt in dieser Abhandlung eine grosse Anzahl von Untersuchungen mit über die Bestandtheile der Kulturpflanzen in deren verschiedenen Perioden der Vegetation, welche in den Jahren 1855 und 1857 in dem chemischen Laboratorium zu Hohenheim ausgeführt worden sind. Er giebt zuerst die nöthigen Notizen über die physikalische und chemische Beschaffenheit des Bodens und über die Witterungsverhältnisse, welche darauf von Einfluss sind.

Leider erlaubt es uns der Raum dieser Zeitschrift nicht, diese sehr interessanten Notizen, sowie auch die weiteren Resultate der chemischen Analysen von Boden, Stallmist und Pflanzenaschen hier mitzutheilen, wir wollen aber nicht versäumen, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Landwirthe auf die reichhaltige Originalabhandlung zu lenken, weil die von dem Verf. erhaltenen Resultate von der höchsten Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage sind, ob der Stallmist als alleiniger Dünger zur Ernährung der Pflanzen ausreichend ist.

Zur Beurtheilung dieses Verhältnisses giebt der Verf. am Schluss seiner Abhandlung eine Zusammenstellung der mit den Ernten dem Boden entzogenen Stoffe und der Bestandtheile des dem Felde zugeführten Stallmistes nach ihren Gewichtsverhältnissen und zwar berechnet für die Fläche eines preuss. Morgens und für 9 aufeinander folgende Jahre, welche wir hier mittheilen.

Menge der Bestandtheile in:

	den Ernten	dem Hohenheimer Stallmist			dem Stallmist von mittlerer Beschaffenheit		
	9 Jahre Pfd.	900 Ctr. Pfd.	700 Ctr. Pfd.	500 Ctr. Pfd.	900 Ctr. Pfd.	700 Ctr. Pfd.	500 Ctr. Pfd.
…z	38500	22500	17500	12500	22500	17500	12500
	2367	5157	4011	2865	6984	5432	3880
…bstanz	36133	17343	13489	9635	15516	12068	8620
	548	477	371	255	513	399	285
	227	189	147	105	261	203	145
	701	774	602	430	711	553	395
	84	81	63	45	126	98	70
	227	252	196	140	216	168	120
	111	180	140	100	189	147	105
	242	603	469	335	927	721	515
	103	180	140	100	180	140	100
	747	1305	1015	725	1386	1078	770
	18	171	133	95	342	266	190

Verf. schliesst hieran die folgende Betrachtung:
.e Zahlen bestätigen die bekannte Thatsache, dass der Kul-
ı Folge der gewöhnlichen Düngung mit Stallmist am leich-
ı fühlbaren Mangel an Phosphorsäure und nächstdem an
len kann, während die übrigen Aschenbestandtheile der
on durch eine schwache Düngung mit Stallmist dem Boden
der Menge wieder zugeführt zu werden pflegen. Bei der
ıtlich feinkörnigen und verschlossenen Beschaffenheit des
dens kann die organische humusbildende Substanz im Stall-
aus nicht mit Erfolg durch concentrirte Düngstoffe, am
lurch reinen Mineraldünger vollständig ersetzt werden. In
ır vielleicht ein Theil des Stallmistes durch eine Bei-
it concentrirtem Stickstoff, Phorphorsäure- und kalireichen
zu ersetzen ist, darüber sind seit vier Jahren auf dem
ılde Versuche im Gange, die aber erst später, nach mehr-
ederholung einer passenden Rotation zu klaren und be-
,esultaten führen können."

können unser Befremden darüber nicht unterdrücken, dass
nachdem er die bekannte Thatsache, dass in dem Stallmist
er Mangel an Phosphorsäure und nächst dieser an Kali
ist, bestätigt hat, noch in Frage stellen kann, in wiefern
t ein Theil des Stallmistes durch eine Beidüngung mit Phos-

phorsäure- und Kalireichen Düngemitteln zu ersetzen ist, dass er es überhaupt noch für nöthig halten kann, diese Frage erst durch Versuche zu entscheiden. Wir können uns höchstens denken, dass er die Phosphorsäure und das Kali für nicht unbedingt nöthige Nahrungsmittel der Pflanzen erachtet, oder dass er die Vertretung der Phosphorsäure durch Salpetersäure und die des Kalis durch Ammoniumoxyd für möglich hält, um damit den Stickstoff als den Urnährstoff der Pflanze zur Anerkennung zu bringen.

Ein Anhang zu dieser interessanten Abhandlung liefert uns noch controlirende und ergänzende Untersuchungen gleicher Tendenz aus dem Jahre 1859. E.

Ueber Stickstoffzirkonium.

Von F. W. Mallet.

(Sill. Am. J. XXVIII. 346; Ann. Ch. Pharm. CXIII. 362).

Der Verf. hat bei einem Versuch, krystallisirtes Zirkonium darzustellen, eine poröse, dunkelgraue, Aluminiumkügelchen einschliessende Masse erhalten, bei deren Behandlung mit Salzsäure eine geringe Menge schwarzer glänzender Blättchen (krystallisirtes Zirkonium?) und Adern einer glänzenden Substanz. Diese zeigte unter dem Mikroskop deutliche Würfel; von den Mineralsäuren, Königswasser und den Lösungen der Alkalien wurde sie nur sehr wenig angegriffen, mit Kali geschmolzen entwickelte sie Ammoniak, bei längerer Berührung mit Wasser scheint sie ähnlich wie das Stickstoffsilicium unter Ammoniakbildung zersetzt zu werden. Als er amorphes Zirkonium in einer Glasröhre in einem Strom von Ammoniakgas erhitzte, erhielt er ein graues Pulver, welches mit Aetzkali geschmolzen Ammoniak entwickelte, an der Luft zum Dunkelrothglühen erhitzt, entzündete es sich, und brannte auch nach Wegnahme der Lampe weiter, das Verbrennungsproduct war weiss und gab beim Schmelzen mit Aetzkali nur Spuren von Ammoniak. Ein ähnliches graues Pulver wurde erhalten durch Erhitzen von wasserfreiem Chlorzirkonium in Ammoniakgas, wobei sich Chlorammonium und Chlorwasserstoff verflüchtigten.

Pulverförmiges Zirkonium wurde in eine Röhre, durch die trockenes Cyangas geleitet wurde, zum Hellrothglühen erhitzt. Das Product war ein schwarzbraunes Pulver, nach dem Verfasser wahrscheinlich eine Verbindung von Stickstoffzirkonium mit Cyanzirkonium, da es beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure diese braun färbt, und sich etwas Gas, anscheinend schweflige Säure entwickelt. Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelt es Ammoniak.

L.

Ueber den Nachweis des Arsens.

Von Odling.

(Pharm. J. and Trans. Jan. 1860.)

Der Verfasser findet, dass die Marsh'sche Probe bei Gegenwart organischer Substanzen manchmal fehlschlägt, wenn die Reinsch'e Probe (mit metallischem Kupfer) noch ein gutes Resultat giebt.

Von einem Boden, der 0,07 % Arsen enthielt, wurden 100 grains mit $^1/_2$ Unc. Salzsäure und 3 Unc. Wasser gekocht. Die Lösung gab im Marsh'schen Apparat keine Arsenflecken; die aus dem Apparate gegossene Flüssigkeit gab jedoch, mit Kupfer gekocht, einen Niederschlag, aus welchem Krystalle von arseniger Säure erhalten werden konnten. Eine andere Abkochung wurde jetzt zur Trockne destillirt. Das Destillat gab im Marsh'schen Apparat Metallspiegel. Auch nach Zerstörung der organischen Substanzen durch concentrirte Schwefelsäure lieferte die Marsh'sche Probe ein befriedigendes Resultat.

Ein Stück menschlichen Magens wurde mit Säure gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit $^1/_3$—$^1/_4$ Alkohol versetzt. $^1/_{100}$ grain AsO_3, in 3 Unc. einer solchen Flüssigkeit gelöst, konnte mit Marsh's Apparat nicht wieder aufgefunden werden.

Odling empfiehlt bei der Untersuchung thierischer Gewebe auf Arsenik, diese mit einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure und 3 Thl. Wasser $^1/_2$ Stunde lange bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur zu erhalten und die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu filtriren. Das Filtrat ist jetzt für Reinsch's Probe fertig.

Selbst das allenfalls durch Einwirkung schwefelhaltiger Substanzen entstandene Schwefelarsenik geht in Lösung (?).

Zur Anwendung des Marsh'schen Apparats wird von dem sauren Filtrate möglichst viel abdestillirt; es wird alsdann etwas starke Salzsäure zugesetzt und die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt. Alles Arsen findet sich im Destillate.

Der Verfasser empfiehlt diese Methode besonders bei Gegenwart von Kupfer, Quecksilber oder andern die Bildung des Arsenwasserstoffs verhindernden Metallen.

Wismuth beeinträchtigt die Zuverlässigkeit der Marsh'schen Probe nicht.

Der Verfasser scheint nicht zu wissen, dass Schneider schon vor langer Zeit empfohlen hat, das Arsen aus organischen Gemischen durch Destillation mit Kochsalz und Schwefelsäure abzuscheiden. Eben so scheint ihm die neulich von Rose über das chemische Verhalten des Chlorarsens veröffentlichte Arbeit unbekannt zu sein.

D.

Ueber die Wechselbeziehung zwischen physikalischer, chemischer und Lebenskraft, und über die Erhaltung der Kraft bei den Vorgängen des Lebens.

Von Joseph Le Conte aus Columbia.

(Sillim. amer. Journ. Nov. 1859. — Phil. Mag. Febr. 1860.)

Das Princip von der Erhaltung der Kraft ist auf dem Gebiete der Physik so allgemein anerkannt, dass es fast wie ein Axiom dasteht. Was aber den Zusammenhang zwischen physikalischen und Lebenskräften angeht, so ist derselbe abgesehen von einer von Carpenter in den „Phil. Transact." für 1850 veröffentlichten, gründlichen Arbeit, bis jetzt kaum Gegenstand exacter Forschung gewesen. Der Verf. hat nun dieses dunkle Gebiet zum Gegenstande seines Nachdenkens gemacht und ist dabei zu so interessanten Resultaten gelangt, dass wir nicht umhin können, die wichtigsten derselben unsern Lesern mitzutheilen.

Die Materie existirt in 4 Entwicklungsstufen, nämlich: 1) als Element, 2) als Mineral (chemische Verbindung), 3) als Pflanze, 4) als Thier. Dieselbe kann diese 4 Zustände, von unten nach oben fortschreitend, nur allmälig durchlaufen. So kann z. B. der thierische Körper nicht unmittelbar aus Mineralien aufgebaut werden; dieselben müssen erst durch die Zwischenstufe pflanzlicher Existenz hindurchgehen.

Es ist nun ein gewisser Zuwachs an eigenthümlichen Kräften dazu nöthig, um die Materie von einer Stufe in die nächst höhere emporzuheben; dieselbe Kraftmenge muss bei der rückschreitenden Metamorphose in irgend einer Form wieder frei werden. Den vier Stufen materieller Entwicklung entsprechen vier Rangklassen von Naturkräften; es sind dies beziehungsweise: 1) die physikalischen, 2) die chemischen, 3) die pflanzlichen, 4) die thierischen. Auch bei der Umwandlung der Kräfte in einander kann der Uebergang aus einer niederen in eine höhere Klasse nur stufenweise stattfinden. Beim Uebergang von physikalischer in Lebenskraft kann die Zwischenstufe der chemischen Anziehung nicht übersprungen werden. — Folgen wir jetzt dem Verf. zu den Anwendungen, welche er von diesen einfachen Principien macht.

1) Es ist bekannt, dass die chemischen Elemente im sogenannten „Entstehungszustande" eine besondere Neigung zeigen, neue Verbindungen einzugehen. Das Princip von der Erhaltung der Kraft erklärt dies mit Leichtigkeit. Die chemische Anziehungskraft, welche die Elemente einer Verbindung zusammenhält, wird im Momente der Zersetzung frei gemacht. Sind jetzt die geeigneten Bedingungen gegeben, so kann dieselbe sofort zur Bildung neuer Verbindungen, unter Umständen sogar von Organismen verwandt werden. Fehlen diese Bedingungen, so sinkt die frei gewordene chemische Kraft auf die erste Stufe herab, d. h. sie geht in Wärme, Electricität etc. über.

2) Es ist gegenwärtig eine feststehende Thatsache, dass ein Samenkorn beim Keimen an Gewicht abnimmt. Es rührt dies daher, dass die Stärke einen Theil ihres Kohlenstoffs als Kohlensäure verliert und dabei in Zucker übergeht.

Hiervon ausgehend, erklärt nun der Verfasser den Keimungsprocess folgendermassen: Physikalische Kräfte (besonders Wärme,

vielleicht auch Licht) geben Veranlassung zur chemischen Zersetzung eines Theils der Samenbestandtheile; die hierbei frei werdende chemische Kraft verwandelt sich in Lebenskraft und dient zur Organisation des unzersetzten Restes. Das Vorhandensein des Nahrungsmittels in einer kohlenstoffreicheren Form, als die ist, in welchen es assimilirt wird, ist nach des Verfassers Ansicht zur Einleitung des Lebensprocesses durchaus nothwendig. Nach der seitherigen Anschauungsweise konnte das Keimen möglicherweise auch ohne Gewichtsverlust stattfinden, nach der Theorie des Verfassers ist die entwickelte Kohlensäure ein Mass für die entstandene organisirende Kraft.

3) So bald die Pflanze grüne Blätter treibt, ändert sich ihr Entwicklungsgang. Sie entnimmt von nun an unter der Einwirkung des Sonnenlichts ihre Nahrung der Atmosphäre. Die vom Lichte verrichtete Arbeit besteht zunächst in der Spaltung der Kohlensäure; hierbei wird chemische Kraft frei, die sich in Lebenskraft umsetzt. Nach dem Princip von der Erhaltung der Kraft ist es ganz unmöglich, dass eine Pflanze ausschliesslich von Elementen lebe. In der That sind das Wasser, die Kohlensäure, das Ammoniak und die Aschenbestandtheile als die wesentlichen Nahrungsmittel der Pflanzen anzusehen, wenn sich auch die von Hr. Ville beobachtete Aufnahme des freien atmosphärischen Stickstoffs bestätigen sollte.

4) Nur die grünen Blätter haben die Eigenschaft, im Lichte Sauerstoff zu entwickeln. Den bleichen Pflanzen (wie Schwämmen, Monotropa etc.) geht diese Fähigkeit ab. Da diese also nicht von der Kohlensäure der Luft leben können, so beziehen sie ihren Kohlenstoff aus kohlenstoffreichen organischen Substanzen, durch deren Zerfallen in Verbindungen niederer Ordnung die nöthige Lebenskraft geliefert wird. Es finden hierbei ähnliche Verhältnisse, wie beim Keimungsprocesse statt, nur dass die organische Nahrung von Aussen aufgenommen wird. In diesem Falle stimmen Theorie und Erfahrung vollkommen überein. Es ist Thatsache, dass bleiche Pflanzen Humus assimiliren und Kohlensäure aushauchen.

5) Alles hier Gesagte findet auch Anwendung auf die durch Lichtentziehung künstlich gebleichten Pflanzen.

6) und 7) Durch eine sehr belehrende, in der „Bibliotheque universelle de Genève veröffentlichte Arbeit hat Risler nachgewiesen,

dass auch grüne Pflanzen den löslichen Humus direct, d. h. ohne dessen vorhergehende Umwandlung in Kohlensäure und Wasser, zu assimiliren vermögen [1]). Hier ist der Humus zwar kein unentbehrliches Nahrungsmittel, aber er wirkt in der oben (4) auseinandergesetzten Weise als eine reichliche Kraftquelle und trägt wesentlich zum Gedeihen der Gewächse bei. — Gestützt auf die Risler'schen Versuche, gibt der Verf. eine Erklärung von der Thatsache, dass alle Pflanzen neben Sauerstoff auch Kohlensäure durch die Blätter aushauchen. Das letztere Gas wird bei der Assimilation des Humus in den Wurzeln gebildet, steigt mit dem Safte in die Blätter und wird dort, vielleicht nach theilweiser Reduction, ausgeschieden. Die von einer Pflanze ausgeathmete Kohlensäure ist ein Mass für den aus dem Humus, der Sauerstoff ein solches für den aus der Kohlensäure der Luft assimilirten Kohlenstoff. Durch eine Reihe gut geleiteter Versuche könnte leicht über die Zulässigkeit dieser Theorie entschieden werden.

Ist sie richtig, so muss die entwickelte Kohlensäure mit dem Gehalte des Bodens an Humus steigen und fallen. Auf schwarzem Grunde und an schattigen Stellen wachsende Pflanzen müssen verhältnissmässig viel Kohlensäure und wenig Sauerstoff, auf Sandboden und im Sonnenschein wachsende, müssen viel Sauerstoff und wenig Kohlensäure abscheiden.

8) Die Entwicklung des bebrüteten Eies erklärt der Verf. in ganz ähnlicher Weise, wie oben das Keimen des Samenkorns.

9) Auf den Stoffwechsel im thierischen Körper wirft die Theorie des Verfassers ein ganz neues Licht. Der Process der Auflösung und Ausscheidung schien seither dem der Neubildung feindlich gegenüber zu stehen. Von jetzt an erscheint der Zersetzungsprocess als eine nothwendige Kraftquelle im Thierkörper, welche nicht nur die Organisation neuer Gewebe, sondern auch das Wachsthum, sowie thierische Arbeit aller Art ermöglicht. Es ist nämlich bekannt, dass die zersetzten Bestandtheile des Thierkörpers diesen in Gestalt sehr einfacher chemischer Verbindungen (wie Kohlensäure, Wasser, Harnstoff etc.) ver-

---

1) Der Verfasser geht hier näher auf die Versuche und Ansichten Rislers ein. Wir verweisen zur Raumersparniss auf die Abhandlung des letzteren: Bibliothèque universelle, Arch. des Sciences, nouvelle serie vol. I. p. 305.

lassen, während ein Ersatz derselben nur durch Zufuhr solcher Nahrung möglich ist, welche mindestens die Stufe pflanzlicher Organisation erreicht hat. Der Process der Ausscheidung muss desshalb mehr Kraft liefern, als zum Wiederaufbau nöthig ist, und dieser Ueberschuss ist es, welcher theils in Wärme umgesetzt wird, theils zu den oben genannten Zwecken dient.

Einen weiteren Kraftvorrath liefert derjenige Theil der stickstofffreien Nahrung, welcher, ohne in Gewebe überzugehen, im Blute oxydirt und dann als Kohlensäure und Wasser eliminirt wird.

In den folgenden §§. befasst sich der Verf. theils mit der Aufsuchung eines wesentlichen, durchgreifenden Unterschieds zwischen Pflanze und Thier, theils mit Speculationen über den Uranfang der organisirten Wesen. Wir verweisen die sich für diese beiden Punkte interessirenden Leser auf das Original. D.

Berechnung des specifischen Gewichtes starrer und gasförmiger Substanzen für den flüssigen Zustand.

Von Hugo Schiff.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 183.

Der Verf. hat seine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand (Ann. Ch. Pharm. CVII. 293 u. CVIII. 326) fortgesetzt, und berichtet die gefundenen Resultate. Der Raum erlaubt uns nicht, diese Arbeit, aus der sich ein kurzer Auszug nicht geben lässt, ganz abzudrucken, wir müssen desshalb den Leser auf das Original selbst verweisen, und bemerken nur, dass z. B. bei der Phosphorsäure seine Zahlen von denen Daltons sehr abweichen. In einer zweiten Arbeit (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 349), in der er die Volumenveränderungen bei Lösungen von Salzen behandelt, erwähnt er auch der Differenzen, die sich zwischen seinen Resultaten und denen *Gerlachs* (diese Zeitschr. III. 40) finden. Bei der Sorgfalt mit der beide gearbeitet haben, ist es nicht gut möglich, zu entscheiden, wessen Zahlen den Vorrang verdienen; auch sind die Differenzen meist nur unbedeutend.

In Bezug auf die Contractionen, welche bei Lösungen von Sal-

sen eintreten, hat der Verf. gefunden, dass die Werthe derselben bei analog zusammengesetzten Verbindungen sich oft sehr nahe kommen, z. B.:

$AsNa_2HO_4 + 12H_2O$	0,996
$PNa_2HO_4 + 12H_2O$	0,996
$NPbO_3$	0,990
$NBaO_3$	0,990
KCl	0,978
NaCl	0,969 u. s. w.

Doch sagt er, man könne nicht daraus folgern, dass uns die Verhältnisse bekannt seien, unter welchen bei Lösung analog zusammengesetzter Verbindungen auch gleiche Contractionen eintreten. L.

Ueber krystallisirtes oxalsaures Kobaltnickeloxydul-Ammoniak.

F. Rautenberg (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 360) hat bei der Darstellung von reinem Nickel nach Laugier's Methode aus der abfiltrirten Flüssigkeit dieses Salz in kleinen sehr scharfen prismatischen Krystallen von schön rother Farbe erhalten.

Die Krystalle gehören dem triklinen System an, und zeigen Combinationen von den drei Pinacoïden, einer Viertelpyramide und einem Hemidoma.

Ueber Chlorcalcium verliert das Salz Wasser, bei 100° entweicht dasselbe ganz, und die Krystalle zerfallen zu einem ziegelrothen Pulver. Bei 180° fängt das Ammoniak an fortzugehen. Ohne Luftzutritt geglüht, hinterlassen sie reines Metall. In Wasser ist das Salz unlöslich, in Ammoniak löst es sich leicht, man erhält es jedoch daraus nicht wieder, sondern es scheidet sich oxalsaures Nickeloxydulammoniak ab, und ein Kobaltsatz bleibt gelöst. Die Formel ergab sich aus der Analyse:

$$2(CoO, C_2O_3 + NiO, C_2O_3 + 2NH_3) + 9\,aq.$$

Kobaltoxydul	16,77	16,01	16,10
Nickeloxydul	16,78	16,30	17,00
Oxalsäure	32,63	33,47	—
Wasser	18,35	17,63	17,57
Ammoniak	15,41	16,59	—
	99,94	100,00.	

Es gelang dem Verf. nicht, dieses Salz willkührlich hervorzubringen, wahrscheinlich ist ein sehr langsames Verdunsten und eine sehr grosse Mengen der ammoniakalischen Salzlösungen zu seiner Bildung nothwendig. L.

Untersuchung des Wassers der Heilquelle in Szepetówka.

Von Dr. Jos. Hessel.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 364).

Der Verf. hat die in Wolhynien nahe bei Zaslaw liegende Quelle, die schon lange als Eisenwasser benutzt wird, untersucht. Die Quelle ist nicht gefasst, nur durch ein Badhaus überbaut. Das Wasser hat eine Temperatur von 6°C, das spec. Gewicht ist = 1,00065.

1000 Th. des Wassers enthalten 1,3912 fixe Bestandtheile, bei 150° getrocknet, die Analyse ergab:

1000 Gran Wasser enthalten:

Freie Kohlensäure	0,9048	= 467,69 CC. bei 6° und 760mm.
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0704	
Kohlensaure Magnesia	0,0722	
Kohlensauren Kalk	0,8842	
Kieselsäure	0,0928	
Chlornatrium	0,0247	
Chlorkalium	0,0639	
Schwefelsaures Kali	0,0414	
Schwefelsauren Kalk	0,1195	
Kohlensaures Natron	0,0114	
	1,3800.	

Ausserdem enthält das Wasser Spuren von phosphorsaurer Thonerde, kohlensaurem Manganoxydul, Arsen, organischer Materie und von Schwefelwasserstoff.

Physikalisch-chemische Untersuchung der Sachsenfelder Mineralquelle.

Von Dr. R. Flechsig.

Der Verf. hat die genannte Quelle im Erzgebirge, die seit 1825 nicht untersucht ist, einer neuen Analyse unterworfen.

Die Temperatur des Wassers fand er bei 25°C. Luftwärme = °C. das spec. Gew. = 1,0001217.

Das Resultat seiner Analyse ist:

Das Wasser enthält in 1 Pfund = 7680 Gran:

Kohlensaures Eisenoxydul	0,1247462	Gran
Kohlensauren Kalk	0,1312128	"
Kohlensaures Manganoxydul	0,0043207	"
Kohlensaure Magnesia	0,0715278	"
Phosphorsauren Kalk	0,0066148	"
Kieselsäure	0,1197826	"
Chlornatrium	0,0366209	"
Kohlensaures Lithion	0,0026841	"
Schwefelsaures Kali	0,0420057	"
" Natron	0,0144397	"
Kohlensaures Natron	0,0485668	"
Quellsauren Kalk	0,0769495	"
Quellsaure Magnesia	0,0628665	"
Quellsaures Natron	0,0806715	"
Humusextract	0,0340148	"
Summa der festen Bestandtheile	0,8570239.	
Freie Kohlensäure	0,9600000	Gran
Summa aller Bestandtheile	1,8870239.	

0,9600 Gran Kohlensäure sind bei 15°C = 1,74160 Cubikzoll.

L.

---

heorie und practische Anwendung von Anilin in der Färberei und Druckerei nebst Bemerkungen über die Anilinsurrogate von Ludwig Krieg, technischem Chemiker in Prag. Berlin, 1860. Jul. Springer.

Der Verf. giebt in diesem fünf Bogen starken Schriftchen zuerst ne sehr schätzenswerthe, auch für den wissenschaftlichen Chemiker teressante Zusammenstellung aller über das Anilin von seiner Entckung an bis auf die neueste Zeit erschienenen Arbeiten mit Citaten. ie einzelnen Abschnitte sind überschrieben: I. *Darstellung und igenschaften des Anilins*, II.a *Anilinverbindungen*, II.b *Anilide*. r III. Abschnitt enthält alle bis zum Erscheinen des Schriftchens

bekannt gewesene Erfahrungen *über die praktische Anwendung des Anilins in der Färberei und Druckerei* (nebst Bemerkungen über die Surrogate der Anilinfarben und einer Anweisung diese von jenen zu unterscheiden). Weitere Erfahrungen sind zum Theil in dieser Zeitschrift Seite 194 niedergelegt und wir hoffen, dass der Verf. seinen Gegenstand weiter verfolgt und von Zeit zu Zeit darüber berichtet.

Das vorliegende Schriftchen kann jetzt schon allen Färberei- und Druckereibesitzern als ein sehr beachtenswerther Leitfaden für die Darstellung und Anwendung der Anilinfarben empfohlen werden.

E.

---

ber die Darstellung kalkfreier weinsaurer Salze für die Apotheken.

Von F. Weng, Pharmaceut.

Es ist gewiss eine leichte Sache, reines weinsaures Kali und Na-
akali darzustellen, wenn man sich entweder der alten Methode und
s im Handel vorkommenden kalkfreien Weinsteins bedient, oder
an man bei Anwendung der gewöhnlich kalkhaltigen Crystalli tar-
i die von Duflos angegebene Methode befolgt. Aber trotz dieser
cht zugänglichen Hülfsmittel findet man noch immer in manchen
otheken die genannten weinsauren Salze, besonders das erstere in
n Ländern, wo es noch erlaubt ist die Lauge zur Trockne abzu-
mpfen, kalkhaltig. Wie es scheint, ist die Methode oder vielleicht
htiger gesagt die Manipulation, welche Duflos angegeben hat, bis-
r nur sehr wenig beachtet oder doch seltener, als sie es verdient,
gewendet worden. Ich habe schon im Jahrgang I dieser Zeitschrift
40 daran erinnert und Mohr hat davon in seinem Commentar zur
euss. Pharmacopoe Bd. II, S. 152 eine hinreichend ausführliche Be-
hreibung gegeben, so dass man danach arbeiten kann. Es geht daraus
rvor, dass nach beendigter Einwirkung von kohlensaurem Natron oder
li auf Weinstein, auf dem durchlöcherten Einsatz krystallinische Körner
n weinsaurem Kalk zurückbleiben. Ich habe nun einen meiner Prac-
anten Hrn. F. Weng veranlasst, die Methode von Duflos nochmals
nau zu prüfen und so zu vervollkommnen, dass es einem Jeden leicht
lingt eine vollständig kalkfreie Salzlauge in der kürzesten Zeit
rzustellen.

Herr Weng fand, dass man die geringsten Mengen von wein-
urem Kalk in Lösung erhält, wenn man die Crystalli tartari des
andels in einem solchen Verhältniss in das Perforat einbringt, dass
so mehr vorhanden ist, als von reinem Weinstein zur Sättigung des

kohlensauren Salzes erforderlich ist. Es bleiben dann auf dem Perforat tief angefressene Krystallkörner zurück, die fast nur aus weinsaurem Kalk bestehen. Auf dem Boden des Gefässes findet man ein Pulver, das ebenfalls nur weinsaurer Kalk ist. Es ist leicht begreiflich: das kohlensaure Natron ist kein Lösungsmittel für den weinsauren Kalk, und zersetzt ihn erst in höherer Temperatur; ist ausserdem saures weinsaures Kali in hinreichender Menge vorhanden, so wird der weinsaure Kalk übrig gelassen oder in sehr geringer Menge in der gesättigten Lauge aufgelöst. Erhitzt man diese Lauge mit einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Salz zum Sieden, so scheidet sich aller Kalk als kohlensaurer Kalk aus und die Lauge ist vollkommen kalkfrei. Dasselbe erreicht man, wenn man die Sättigung in höherer Temperatur mit Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron vornimmt. Es kann sich hier doppelt kohlensaures Natron nur in den obersten Schichten der Flüssigkeit bilden, weil die Kohlensäure nur dort frei wird. Wenn man nach Hinwegnahme des Perforats noch eine Zeit lang erhitzt, so fällt aller Kalk als kohlensaurer aus.

Herr Weng hat nach gleichem Princip aus weinsaurem Kalk, der bei der Reinigung des Weinsteins nach der preuss. Pharmacopoe als Nebenprodukt erhalten worden war, mittelst kohlensauren Kalis kalkfreies weinsaures Kali und mittelst gleicher Aequivalente kohlensauren Natrons und Kalis, kalkfreies weinsaures Natronkali dargestellt.

Aus den von der Bereitung des weinsauren Natronkalis aus Weinstein zuletzt bleibenden Mutterlaugen schiessen nadelförmige Krystalle an, welche nach Henry und Guibourt weinsaures Natron sein sollen. Mohr (dessen Commentar) hat keinen rechten Glauben daran, weil nur das saure weinsaure Natron schwer löslich und nadelförmig, das neutrale aber sehr leicht löslich sei. Aber gerade weil es leicht löslich ist, bleibt es in der Mutterlauge und krystallisirt erst nach dem Doppelsalz aus. Abgesehen davon, dass Gerhardt schon (Traité de Chemie organique II. 20.) sagt, das neutrale weinsaure Natron krystallisire gewöhnlich in bündelförmig gruppirten Nadeln, so haben wir das Salz immer in strahlig gruppirten seidenglänzenden Nadeln erhalten. Herr Weng hat sich überdies durch eine Natriumbestimmung überzeugt, dass das Salz die Zusammensetzung $C_8H_4Na_2O_{12} + 4$ aq. hat: 0.5307 grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verkohlt und mit

Schwefelsäure ausgezogen, das Filtrat zur Trockne verdampft und mehrmals geglüht, bis das Gewicht gleich blieb, gab 0.3315 grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0.1074 Natrium = 20,21 Proc. die Formel erlangt 20,00 Proc. E.

Ueber die metallhaltigen organischen Radicale.

Von A. Cahours.

(Annales de Chimie et de Physique: 3. serie T. LVIII. Janvier 1860).

Erster Theil.

Der Verfasser sendet dem Studium dieser Körper ausführliche Betrachtungen über ihre Atomlagerungen und Gleichgewichtsstadien voraus.

Zwei einfache Körper bilden mit einander eine sehr begrenzte Anzahl von Verbindungen. Sobald dieselben die Zahl zwei oder drei übersteigen, so wird ihre Stabilität meistens sehr lose (wie bei den Verbindungen von Chlor mit Sauerstoff). Unter ihnen befindet sich aber eine bestimmte Atomgruppe, die sich durch grössere Stabilität auszeichnet, und nach welcher alle andern unter gegebenen Umständen convergiren. Die allgemeine Formel derselben ist für die Alkalimetalle

$$RX$$

für Eisen u. s. w.

$$R_2X_3$$

für Titan und Zinn

$$RX_2.$$

Von allen Sauerstoffverbindungen des Phosphors besitzt bekanntlich die Phosphorsäure die grösste Stabilität, und alle übrigen Verbindungen von Phosphor mit Sauerstoff zeigen bei höhern Temperaturen das Streben in diese Verbindung überzugehen. So lange diese Gruppirung nicht erreicht ist, nimmt Phosphor noch Sauerstoff auf; ja man kann sogar einen Theil dieses Sauerstoffs durch andere einfache Körper als Chlor, Schwefel u. s. w. ersetzen und somit Phos-

phoroxychlorid, Schwefelphosphorchlorid erhalten, welche, wie Phosphorsäure, der Atomgruppe

$$PX_5$$

zugehören.

Werden also zwei einfache Körper, die sich unter genau bestimmten Umständen direkt miteinander verbinden können, zusammengebracht, so gibt es für diese Körper einen Sättigungsgrad, welcher einem Gleichgewichtsstadium entspricht, das unmöglich überschritten werden kann. So lange dasselbe nicht erreicht ist, kann der erste Körper neue Mengen des zweiten aufnehmen und so fort bis zum Sättigungsgrade. Es entstehen somit Produkte deren Verbindungsstreben ebensogross, ja selbst oft noch grösser ist als das des einfachen Körpers. So absorbiren zum Beispiel Kohlenoxyd und schweflige Säure nicht sowohl mit mehr Leichtigkeit den Sauerstoff als die einfachen Körper Kohle und Schwefel, sondern sie bilden auch mit Chlor, Jod u. s. w. den höheren Oxydationsstufen entsprechende Verbindungen. Solche Atomgruppen, welche sich unangegriffen aus den eingegangenen Verbindungen abscheiden lassen und soweit alle Charakterzüge der wirklichen einfachen Stoffe darbieten, werden mit dem Namen Radicale bezeichnet.

Jede Verbindung kann als ein im Gleichgewichtszustand sich befindliches Molekularsystem betrachtet werden, dessen Atome durch mehr oder minder grosse Affinitäten zusammengehalten werden. Ersetzt man ein oder mehrere Atome des einen Elements durch eine gleiche Anzahl Atome einer andern Substanz, so erhält man neue Verbindungen, welche zwar der ursprünglichen mechanischen Gruppirung zugehören aber die verschiedensten Gleichgewichtsstadien darbieten. So kann Ammoniak seinen Wasserstoff ganz oder theilweise gegen Chlor, Brom, Jod, Kohlenstoff, Aethyl, Metalle u. s. w. austauschen; während aber Ammoniak der dunkeln Rothgluth vollkommen widersteht, zerfällt Chlorstickstoff schon weit unter dem Siedpunkte des Wassers.

Wird nun der ursprünglichen Gruppe ein Element ohne Ersatz entzogen und bietet die neue Verbindung einige Stabilität, so kann dieselbe das Atom der ausgeschiedenen Substanz oder jedes andern einfachen Körpers aufnehmen, um entweder den ursprünglichen Kör-

r wieder herzustellen, oder demselben Typus zugehörende Verbin-
ngen zu erzeugen. Sie spielt alsdann die Rolle eines Radicals.
isst man zum Beispiel Kohle auf Ammoniak bei der Glühhitze ein-
rken, so werden 2 Wasserstoffatome durch 2 Atome Kohlenstoff
rtreten und es entsteht Cyanwasserstoffsäure, welche, mit Quecksil-
roxyd behandelt, Cyanquecksilber liefert. Sowohl die Säure als
s Cyanquecksilber gehören dem Typus Ammoniak zu. Scheidet man
s letzterem das Quecksilberatom ab, so bleibt die Verbindung NC_2,
lche nur durch Aufnahme irgend eines einfachen Körperatoms in
n Ammoniaktypus wieder einzutreten vermag. Wenn also das Cyan
vollkommen die Rolle eines einfachen Körpers spielt, so ist dies
nsowohl seiner grossen Stabilität zuzuschreiben als auch seinem
reben, dem Sättigungsgrade entsprechende Verbindungen zu erzeugen.

Wenn sich Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. mit manchen ein-
chen Körpern verbinden, so erzeugen sie Produkte, deren Affinität
r O, Cl, u. s. w. diejenige des einfachen Körpers für diese Stoffe
i weitem übertrifft. So werden die Affinitäten des Zn durch seine
rbindung mit Methyl oder Aethyl in dem Maasse gesteigert, dass
: eine stürmische Zersetzung des Wassers bewirkt. Dasselbe Ver-
lten zeigen Mg und Al, und mehr noch elektropositivere Metalle
ie K und Na.

Sn, Pb, Hg, welche gegen Zn elektronegativ sind, bilden eben-
lls mit den Alkoholradikalen Verbindungen, die noch mit grosser
finität für O,Cl u. s. w. begabt sind.

Da diese metallischen Methyl- und Aethylverbindungen vollkom-
n unangegriffen aus ihren neuen Verbindungen austreten können,
spielen sie nothwendiger Weise die Rolle einfacher Körper. Sie
rhalten sich übrigens wie wirkliche Metalle deren Stellung in der
ktrochemischen Reihe dem positiven Ende noch näher kommt als
r der einfachen Metalle, die sie enthalten.

Die Erfahrung lehrt, dass wenn ein einfacher Körper A mit
rschiedenen andern mehrere Verbindungen erzeugt, deren Sättigungs-
ad durch die Formel

$$AB_x$$

orin x eine einfache ganze Zahl bezeichnet) ausgedrückt wird, man
t demselben und den Alkoholradikalen (Methyl, Aethyl u. s. w.)

verschiedenen Sättigungsgraden entsprechende Körper darstellen kann. So lange die Anzahl der eingetretenen Moleküle des Alkoholradicals die Zahl x nicht erreicht hat, kann sich der gebildete Körper mit O,Cl u. s. w. verbinden und als wahres Radical funktioniren. In dem Maasse als diese Zahl sich der Grenze x nähert, steigern sich auch die Affinitäten der gebildeten Körper für O, Cl, S u. s. w. und die sauern oder neutralen Eigenschaften der sauerstoffhaltigen gehen in eine entschieden basische Natur über. Das Arsenik mag als Beispiel dienen; es bildet die zwei Hauptgruppen

$$AsX_3$$
$$AsX_5.$$

Man kann also aus Arsenik und Methyl höchstens 5 Körper erhalten, von denen der letzte, dem Sättigungsgrade entsprechend, unfähig ist neue Verbindungen zu erzeugen. Durch die Arbeiten von Bunsen, Baeyer, Landolt und Cahours kennt man die 4 Verbindungen

$$AsMe,\ AsMe_2,\ AsMe_3,\ AsMe_4,$$

welche mit überschüssigem Sauerstoff behandelt dem Sättigungsgrade entsprechende Körper geben:

$$AsMeO_4,\ AsMe_2O_3,\ AsMe_3O_2,\ AsMe_4O.$$

Letztere bilden mit Wasser:

$AsMeO_4$, 2HO	zweibasische Säure
$AsMe_2O_3$, HO	einbasische Säure
$AsMe_3O_2$	indifferenter Körper
$AsMe_4O$, HO	starke Base, wie Kali und Natron.

Die Stickstoffverbindungen, die zusammengesetzten Ammoniake und Phosphorbasen führen zu ähnlichen Betrachtungen und zeigen, dass die Radicale als Verbindungen anzusehen sind, welche den Sättigungsgrad noch nicht erreicht haben.

Die sauerstoff-, chlor-, schwefelhaltigen Metallverbindungen stellen ähnliche Verbindungen der Metalle mit Methyl, Aethyl, u. s. w. in Aussicht. Die von Frankland entdeckten Zinkmethyl und Zinkäthyl gehören der Gruppe

$$ZnX$$

an und können ebensowenig wie die kürzlich von Wanklyn entdeckten, so unbeständigen alkalischen Aethylverbindungen die Rolle von Radicalen spielen, weil sie gerade der Sättigungsgruppe entsprechen.

Der Verfasser suchte mit andern Metallen ähnliche Verbindungen herzustellen. Er fand, dass viele derselben zwischen 120 und 200° in geschlossenem Raume auf Jodmethyl und Jodäthyl einwirken und bald wie Mg freie Aethylverbindungen, bald wie Sn freie oder mit Jod verbundene Aethylverbindungen liefern.

Magnesiumäthyl. Wie Zn bildet Mg nur eine stabile Atomgruppe von der Form

$$MgX.$$

Es kann daher mit Methyl und Aethyl nur eine einzige Verbindung eingehen. In gepulvertem Zustande wirkt Mg sehr heftig auf Jodmethyl ein; die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzener Glasröhre vollendet. Man erhält eine weisse Masse, welche aus Jodmagnesium, überschüssigem Jodäthyl und einer farblosen, sehr flüchtigen, stark nach Knoblauch riechenden Flüssigkeit besteht. Letztere entzündet sich an der Luft und zersetzt stürmisch das Wasser. In einer Atmosphäre von Wasserstoff destillirt und der Analyse unterworfen, ergab sie die Formel:

$$C_4H_5Mg = \text{Magnesiumäthyl.}$$

Die der Einwirkung von Zn auf Jodäthyl ganz analoge Reaktion erfolgt unter starker Gasproduktion. Höchst wahrscheinlich befindet sich unter diesen Gasen der Kohlenwasserstoff C_8H_{10}.

Magnesiummethyl. Gegen Jodmethyl zeigt Mg ein ganz ähnliches Verhalten und erzeugt Magnesiummethyl, eine stark riechende, an der Luft entzündliche Flüssigkeit, welche das Wasser unter Entwickelung von Grubengas und Ausscheidung von Magnesia stürmisch zersetzt.

Aluminäthyl. Aluminium fängt bei 100° an auf Jodäthyl einzuwirken. Nach 24stündigem Erhitzen auf 130° in zugeschmolzener Glasröhre ist die Reaktion vollendet. Man erhält eine zähe, farblose, übelriechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser eine förmliche Explosion verursacht. Ihr Siedpunkt liegt zwischen 340 und 350°. In einer Wasserstoffatmosphäre destillirt und der Analyse unterworfen ergab sie die Formel:

$$C_{12}H_{15}Al_4J_3 = Al_2J_3,\ Al_2\ (C_4H_5)^3.$$

In Berührung mit Cl oder O entzündet sich diese Flüssigkeit augenblicklich und verbrennt mit violetter Flamme. Zinkäthyl wirkt

sehr heftig auf dieselbe ein: es bildet sich Jodzink und eine sehr entzündliche Flüssigkeit, welche wahrscheinlich aus Aluminäthyl besteht.

Durch Einwirkung von Al auf Jodmethyl wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche Al, J und Methyl enthält. Sie entzündet sich an der Luft und zersetzt stürmisch das Wasser unter Entwicklung von Grubengas.

Glycium scheint ähnliche Produkte zu liefern.

Stannäthylverbindungen. Der Verfasser beginnt mit der Charakteristik des Stannäthyl und Jodstannäthyl, worüber seine früheren, in Gemeinschaft mit Riche ausgeführten Arbeiten bereits vorliegen. Er bestätigt die bekannten Resultate durch neue Analysen und untersucht sodann das Verhalten verschiedener Zinnnatriumlegirungen gegen Jodäthyl, wie dies schon Löwig gethan hatte.

Eine Legirung von 98 Theilen Zinn und 2 Theilen Natrium gibt reichliche Mengen von krystallisirtem Jodstannäthyl C_4H_5Sn, J und eine Flüssigkeit von durchdringendem Senfgeruch, die auch bei Anwendung von reinem Zinn in geringer Menge sich bildet.

Eine 5 Procent Natrium haltige Zinnlegirung liefert grössere Mengen dieses flüchtigen ölartigen Körpers. Ueberhaupt nimmt derselbe mit dem Natriumgehalt der Legirung zu. Diese Flüssigkeit gibt Krystalle von Jodstannäthyl ab, und enthält ausser dem überschüssigen Jodäthyl eine flüchtige, mit stechendem Geruch begabte Flüssigkeit, deren Siedpunkt nach mehreren Rektifikationen bei 235° liegt. Die Analyse dieses Körpers führt zur Formel

$$(C_4H_5)_3Sn_2, J.$$

Es ist also das Jodid eines neuen Radicals, das dem Oxyde

$$Sn_2O_3$$

entspricht und durch die Formel

$$Sn_2Ae_3$$

bezeichnet wird.

Eine Legirung von 80 Procent Zinn und 20 Procent Natrium wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Jodäthyl angegriffen. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 120° in geschlossener Röhre ist die Reaktion beendigt. Beim Oeffnen der Röhre entwickeln sich meistens nur Spuren von Gas. Man erhält eine grünlichschwarze Masse

deren stechender Geruch augenblickliches Thränen und Niessen verursacht. Nach 24stündigem Digeriren mit rektifizirtem Aether wird filtrirt und das Filtrat bis auf das Achtel seines Volumens abdestillirt. Nach Zusatz von gewöhnlichem Alkohol scheidet sich alsdann ein klares, gelbliches Oel ab, über welchem eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit steht.

Dieses Oel siedet bei 175°. Zu Ende der Destillation wird es trübe und stösst, unter Ausscheidung eines geschmolzenen Zinnkorns, dichte, weisse Nebel aus. Durch Zusatz von Jod erwärmt es sich ohne Gasentwicklung und bildet das früher erwähnte Sesquistannäthyljodid. Seine Zusammensetzung ist, den Analysen verschiedener Präparate zufolge, völlig constant und entspricht der Formel:

$$Sn_2(C_4H_5)_3 = \text{Sesquistannäthyl.}$$

Dieser Körper verbindet sich direkt mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und liefert Sesquistannäthyl-Oxyd, Chlorid, Bromid u. s. w.

Die zähe Flüssigkeit, welche auf dem gelblichen Oele schwimmt, ist nichts anders als Stannäthyl, welches durch Destillation das durch Frankland und Buckton bereitete Distannäthyl liefert.

Das Distannäthyl besitzt einen ätherartigen Geruch, siedet bei 180° und verbindet sich direkt weder mit Sauerstoff, noch mit Chlor oder Jod. Es ist ein indifferenter Körper, der keineswegs als Radical zu funktioniren vermag. Er kann wohl einen Theil seines Aethyls gegen Chlor oder Jod austauschen, die so gebildeten Produkte gehören aber immer derselben, niemals einer höhern Atomgruppe zu. Die Stabilität der Gruppe

$$SnX_2,$$

welche unmöglich überschritten werden kann, tritt somit aufs Klarste hervor.

Der Verfasser beschreibt alsdann in ausführlicher Weise die Verbindungen des Stannäthyl und Sesquistannäthyl mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Fluor, so wie ihre schwefel-, salpeter-, essig-, oxal- und ameisensauern Salze. Er führt zugleich eine grosse Anzahl neuer Analysen und Dampfdichtebestimmungen an.

Stannmethylverbindungen. Sowohl reines Zinn als auch seine Natriumlegirungen geben, durch Einwirkung auf Jodmethyl, den Stannäthylverbindungen völlig analoge Produkte.

Der Verfasser erwähnt die Resultate seiner früheren Beobachtungen und ergänzt dieselben durch die Beschreibung des Sesquistannmethyls und dessen Verbindungen.

Das Sesquistannmethyljodid bildet sich zugleich mit dem Stannmethyljodid und befindet sich in dem zwischen 180 und 200° übergehenden Destillate. Es ist eine farblose, sehr durchsichtige und leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Senfgeruch etwas minder durchdringend als der der entsprechenden Aethylverbindung ist. Sie hat eine Dichtigkeit von 2,155, siedet bei 190° und löst sich sehr schwer im Wasser, in Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen.

Aetzkali zersetzt dieselbe unter Bildung von Jodkalium und dem entsprechenden Oxyde, das sich im überschüssigen Alkali auflöst. Durch Destillation dieser Flüssigkeit erhält man das Sesquistannmethyloxyd unter der Gestalt eines farblosen, starkriechenden Oeles, das sich in der Kälte in ausnehmend schöne Prismakrystalle verwandelt.

Dasselbe Oxyd kann durch Destillation des Stannmethyloxyds mit überschüssigem Aetzkali nach folgender Gleichung erhalten werden:

$$3(C_2H_3SnO) + KO = SnO_2KO + Sn_2(C_2H_3)_3O.$$

Eine völlig analoge Zersetzung findet bei der entsprechenden Aethylverbindung statt.

Die Analyse des Sesquistannmethyljodid's ergibt die Formel

$$Sn_2(C_2H_3)_3,\ J.$$

Mit Zinkäthyl in Berührung gebracht liefert es Jodzink und eine ätherische, bei 150° siedende Flüssigkeit deren Zusammensetzung der Formel

$$Sn_2(C_2H_3)_3,\ (C_4H_5)$$

entspricht. Die Entstehung dieses letztern Körpers erhellt aus der Gleichung:

$$Sn_2(C_2H_3)_3,\ J + C_4H_5Zn = ZnJ + Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5).$$

Eine Legirung, welche 5 Theile Zinn und 1 Theil Natrium enthält, liefert, durch Einwirkung auf Jodmethyl, nebst andern Produkten, eine gegen 140° siedende, ätherige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel des Distannmethyl entspricht:

$$Sn(C_2H_3)_2 = \text{Distannmethyl}.$$

Das Sesquistannmethyloxyd verbindet sich leicht mit den Säuern und bildet schön krystallisirte Salze.

Aus den vorstehenden Thatsachen erhellt also dass Methyl und Aethyl mit Zinn je drei genau bestimmte Verbindungen

SnAe	SnMe
Sn_2Ae_3	Sn_2Me_3
$SnAe_2$	$SnMe_2$

eingehen, welche den Zinnoxyden

SnO, Sn_2O_3, SnO_2

entsprechen.

Die beiden ersten Glieder dieser Reihen können sich leicht mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. verbinden und den einfachen Zinnverbindungen vergleichbare Produkte liefern. Sie können unangegriffen aus den eingegangenen Verbindungen wieder austreten und so lange die Rolle einfacher Körper vertreten, als ihr Molekulargleichgewicht nicht gestört wird. Das letzte Glied aber, Distannäthyl oder Distannmethyl, kann sich unmöglicher Weise mit Sauerstoff, Chlor, u. s. w. verbinden, weil es gerade die Sättigungsgrenze der Zinnverbindungen darstellt. Setzt man z. B. Distannäthyl der Wirkung des Chlors aus, so verliert es Aethyl unter Gestalt von Chlorid und verwandelt sich in Monostannäthyl oder Sesquistannäthyl, Körper, welche die Sättigungsgrenze nicht erreicht haben und somit leicht Chlor, Brom u. s. w. aufnehmen können.

Was nun die Dampfdichte dieser verschiedenen Verbindungen betrifft, so sieht man, dass die Formeln des Chlor-, Brom-, Jodstannäthyls zwei Dampfvolumen, diejenigen des Chlor-, Brom-, Jodsesquistannäthyls hingegen vier Dampfvolumen entsprechen. Die Formeln des Distannäthyl $SnAe_2$ und Zinnchlorids $SnCl_2$ entsprechen ebenfalls zwei Volumen Dampf. Es wäre somit vorzuschlagen alle Formeln der Stannäthylverbindungen zu verdoppeln und zu schreiben:

Sn_2Ae_4	=	4 Vol. Dampf.	Distannäthyl oder besser Tetrastannäthyl.
Sn_2Ae_3Cl	=	idem	Sesquistannäthylchlorid.
$Sn_2Ae_2Cl_2$	=	idem	Stannäthylchlorid.
. . .	. . .	. . .	. . .
Sn_2Cl_4	=	idem	Zinnchlorid.

Um diese interessante Reihe zu vervollständigen bliebe also noch der Körper

$$S_2AeCl_3 = 4 \text{ Vol. Dampf}$$

zu entdecken.

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch von den Sta[n]methylverbindungen. S.

Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, welc[he] Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten.

Von P. Griess.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 201.)

Nach einer kurzen Einleitung über Substitution im Allgemein geht der Verf. zur Besprechung der Reactionen über, welche bis je bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidverbindungen beoba tet wurden.

Seit Piria das Asparagin durch salpetrige Säure in Aepfelsä überführte ist die salpetrige Säure ein allgemeines Reagens auf Am verbindungen geworden. Der Process, welcher sich bei deren E wirkung vollzieht, lässt sich allgemein wie folgt darstellen.

$$R'H_2N + NO_3 = R'HO_2 + HO + N_2$$
$$R''H_4N_2 + 2NO_3 = R''H_2O_4 + 2HO + N_4$$

Wenn R' und R'' Atomgruppen bedeuten, mit welchen, ab sehen von rationeller Constitution H_2N resp. H_4N_2 verbunden geda werden kann, so wird für je NH_2 der Werth HO_2 unter Bildung v Wasser und freiem Stickstoff eintreten. So verwandelt sich das

Anilin → Phenylsäure

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N \text{ mit } NO_3 \text{ in } C_{12}H_6O_2 + HO + N_2$$

Amidobenzoësäure → Oxybenzoësäure

$$HO\,.\,C_{14}\begin{pmatrix}H_4\\H_2N\end{pmatrix}O_3 \text{ mit } 2NO_3 \text{ in } HO\,.\,C_{14}\begin{pmatrix}H_4\\HO_2\end{pmatrix}O_3 + HO +$$

Asparagin → Aepfelsäure

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \text{ mit } 2NO_3 \text{ in } 2HO\,.\,C_8H_4O_8 + 2HO + N_4$$

Nach Matthiesen theilt sich dieser Process in zwei bestim

verschiedene Phasen, welche sich am besten durch ein concretes Beispiel veranschaulichen lassen:

I. Phase $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + NO_3 + 2HO = C_{12}H_6O_2 + H_3N + NO_3$

II. Phase $H_3N + NO_3 = 3HO + N_2$.

Das erste Stadium der Einwirkung der salpetrigen Säure besteht blos in einer durch 2 Atome Wasser hervorgerufenen Umsetzung der Amidverbindung. Es ist Matthiesen gelungen die nämliche Reaction durch Salpetersäure, Kali und durch Braunstein und Schwefelsäure hervorzubringen. Erst im 2. Stadium zerlegt sich das gebildete Ammoniak mit der salpetrigen Säure (das salpetrigsaure Ammoniak) in Wasser und Stickstoff.

Es giebt nur wenige Fälle, in denen der Process anders verläuft. Nach Alfr. Noble verwandelt sich das

Benzidin $C_{12}H_6N$ mit NO_3 in Azobenzol $C_{12}H_5N + NO_2 + HO$,

wenn man es im Dampf der salpetrigen Säure schwach erhitzt.

Debus hat das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd (Xanthogenamid) indem er es in wässriger Lösung mit NO_3 behandelte, in oxysulfocyansaures Aethyloxyd übergeführt:

$$\underset{\text{Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.}}{C_4H_5O \,.\, C_2(NH_2)S_2O} + NO_3 = \underset{\text{Oxysulfocyansaures Aethyloxyd.}}{C_4H_5O \,.\, C_2NSO} + 2HO + S + NO \ (?)$$

Auch das Kreatin ($C_8H_9N_3O_4$) erleidet eine abnorme Zersetzung, wie Dessaignes angiebt, in dem es in eine Base C_6H_5N umgewandelt wird.

R. Ganahl hat bei der Einwirkung von NO_3 auf salpetersaures Naphtalidin eine Säure erhalten, die er vorläufig durch die Formel $C_{18}H_6N_2O_8$ ausdrückt. Die Bildung derselben lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$C_{20}H_9N + 5NO_3 = C_{18}H_6N_2O_8 + 4N + C_2O_4 + 3HO.$$

Es ist dies vielleicht der einzige Fall, in dem die ursprüngliche Substanz durch NO_3 in eine stickstoffreichere übergeführt wurde.

Bei fast allen erwähnten Reactionen hat man NO_3 in die wässrige Lösung der Substanz eingeleitet, oder man liess auf eine Lösung in verdünnter Salpetersäure Stickoxyd einwirken.

Der Verfasser meint, dass man Alkohol oder Aether als Lö-

sungsmittel vermieden habe, weil man eine Einwirkung von N
diese Flüssigkeiten selbst befürchtet habe. Daher möchte es
dass die von ihm zu beschreibenden Körper, deren Darstellung
die Ausschliessung von Wasser und die Anwendung von Alkoh
Aether erheischt bis jetzt unentdeckt geblieben seien.

Einwirkung von NO_4 auf eine alkoholische Lösung v craminsäure (Amidinitrophenylsäure)

$$= HO \,.\, C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ 2NO_4 \\ H_2N \end{pmatrix}O$$

Diazodinitrophenol. Wenn man in eine 50° C. warme reiner Säure in starkem Alkohol einen raschen Strom von NO wickelt aus Salpetersäure und arseniger Säure) leitet, so tritt unter Temperaturerhöhung gelbe Färbung der ursprünglich röt Flüssigkeit ein. NO_4 wird dabei vollständig absorbirt und es ent sich kaum etwas Gas. Nach einiger Zeit bemerkt man die A dung einzelner gelber Blättchen, welche sich rasch vermehren glänzende Krystallmasse zu Boden setzen. Findet keine weiter scheidung statt, so ist der Process beendigt. Von der Mutt getrennt und mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisi der Körper zur Analyse rein. Eine weniger bequeme Metho Darstellung des Diazodinitrophenol's besteht in der Einleitu Stickoxydgas in eine salpetersaure Lösung der Picraminsäure.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mit Kupferoxyd, w eine mehrere Zoll lange Lage frisch reducirter Kupferdreh vorgelegt waren, der Stickstoff wurde nach Bunsen's Metho stimmt.

Es wurde folgender Procentgehalt gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel	B
C	34,47	34,36	34,09	34,22	—	—	34,27	—
H	1,16	1,35	1,24	1,32	—	—	1,27	—
N	—	—	—	—	27,30	26,90	27,10	—
O	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{12}H_2N_4O_{10}$ die Bildung dieses neuen Körpers geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidinitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 3HO.$$

Das Diazodinitrophenol krystallisirt in messing- bis goldgelben Blättchen von grosser Schönheit, schwer in Alkohol und wenig löslich in Aether, von schwach bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Lackmus und Curcuma. In höherer Temperatur verpufft es mit heftiger Explosion.

Den Säuren gegenüber zeigt es grosse Beständigkeit, gewöhnliche Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure nehmen es unverändert auf.

Löst man es in Alkohol und versetzt mit kohlensaurem Kali, so findet namentlich beim gelinden Erwärmen Gasentwicklung statt, indem sich die anfänglich gelbe Lösung roth färbt. Destillirt man nach beendigter Gasentwicklung den Alkohol ab, so erhält man beim Abkühlen des Rückstandes braunrothe nadelförmige Krystalle eines Kalisalzes. Werden sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren in wässriger Lösung durch Salpetersäure zersetzt, so fallen hellgelbe, leicht in Alkohol lösliche Blättchen nieder, die bei gelinder Wärme schmelzen und bei gesteigerter Temperatur verpuffen. Diese Säure bildet mit Basen meist schön krystallisirende Salze. Diese Eigenschaften und die vorgenommene Analyse stellen die Identität mit Dinitrophenylsäure $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$ ausser Zweifel. Das bei der Zersetzung des Diazodinitrophenols mit kohlensaurem Kali auftretende Gas zeigte sich bei der gasometrischen Analyse als reines Stickgas. Nimmt man an, dass die Bildung der Dinitrophenylsäure sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 2HO = \underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}(NO_4)_2\\H_3\end{matrix}\right\}O}_{\text{Dinitrophenylsäure}} + 2N + 2O$$

so müsste entweder ein Gemenge von Stickstoff mit Sauerstoff oder Stickoxydulgas frei werden. Der Verf. ist der Ansicht, dass der frei-

werdende Sauerstoff zur Ueberführung eines Theils des Alkohols in Aldehyd verbraucht wird. In wässriger Lösung veranlasst der Sauerstoff die Bildung eines andern Zersetzungsproduktes, welcher möglicherweise Oxydinitrophenylsäure ist. Der Verf. hat in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat die obige Reaction vorgenommen und die Menge des freiwerdenden Stickstoffs = 14,1 Proc. der angewandten Substanz gefunden, während sie nach der obigen Gleichung = 13,3 sein müsste.

Trägt man umgekehrt in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol Picraminsäure ein, so zeigt sich eine reichliche Gasentwicklung unter Bildung von Dinitrophenylsäure. Dieselbe Säure erhält man auch ohne eine Spur von Diazodinitrophenol, wenn man in eine Lösung von unreiner Picraminsäure salpetrige Säure einleitet. Spuren von Dinitrophenylsäure bilden sich übrigens bei jeder Darstellung des Diazodinitrophenols.

Diazonitrophenol. — Diese Verbindung erhielt der Verf. durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine ätherische Lösung der Diphenaminsäure, welche Gerhardt und Laurent durch Reduction der Dinitrophenylsäure mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt haben [1]. Nach kurzem Einleiten der salpetrigen Säure fiel das Diajonitrophenol ohne alle Stickgasentwicklung fast vollständig heraus. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether wurde die Verbindung noch einmal aus Alkokol umkrystallisirt und analysirt, wobei folgender Procentgehalt gefunden wurde:

---

1) Während einige Chemiker diese Säure als einbasisch ansehen nach der Formel: $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$ und sie Aminitrophenylsäure nennen, fanden sich Gerhardt und Laurent durch die Analyse des Silbersalzes veranlasst, sie als zweibasisch anzunehmen und ihr die doppelte Formel zu geben. Nach dem Verf. $2HO \,.\, C_{24}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ (NO_4)_2 \\ (H_2N)_2 \end{matrix}\right\}O_2$.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C_{12}	48,58	48,45	—	48,64
H_2	2,10	1,91	—	1,32
N_3	—	—	26,28	25,45
O_6	—	—	—	—

Mit diesen Zahlen stimmt die Formel $C_{12}H_3N_3O_6 = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)\\N_2\end{matrix}\right\} O$ ...erein.

Das Diazonitrophenol ist eine bräunlich-gelbe körnige Masse, ...elche Pflanzenpapiere nicht verändert. Es zeigt sich ebenso indif...rent, wie das Diazodinitrophenol und das zu beschreibende Diazoni...rochlorphenol. Die trockne Verbindung darf nicht bis 100° erhitzt ...rden, weil sie sich sonst unter heftiger Explosion zersetzt und eine ...ustörende Wirkung ausübt, die sich nur mit der von Knallqueck...silber vergleichen lässt.

Aether nimmt es nur in geringer Menge auf. In kalter Schwe...el- und Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich und scheidet sich ...f Zusatz von Wasser als rother flockiger Niederschlag aus.

In alkoholischer Lösung erleidet es unter Stickstoffentwicklung ...e ganz ähnliche Zersetzung wie das Diazodinitrophenol, wenn man ...kohlensaurem Kali gelinde erwärmt. Wird der beim Verdampfen ...Alkohols bleibende Rückstand in wässriger Lösung mit Säuren ...etzt, so erhält man einen braunrothen amorphen Niederschlag, ...ler aber weder das von Hofmann entdeckte Nitrophenol noch ...kürzlich von Fritsche beschriebene Isonitrophensäure ist, deren ...ng man hätte erwarten sollen, wenn die Umsetzung nach folgen...Gleichung von Statten geht:

$$. C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right\}O + 2HO = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\} O + N_2 + O_2$$

...Möglicherweise ist es eine Säure von der Formel:

$C_{24}\left\{\begin{matrix}H_8\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_2$ und das Diazonitrophenol wäre dann nach

...mel: $2HO . C_{24}\left\{\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\\N4\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt.

Diazonitrochlorphenol: $C_{12}H_2ClN_3O_6 = HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right\}O.$

Durch Reduction der Dinitrochlorphenylsäure, welche der Verf. in den Ann. Ch. Pharm. CIX. 286 beschrieben hat, erhält man eine prachtvoll krystallisirende Amidosäure von der Zusammensetzung $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_4\\Cl\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, die ebendaselbst beschrieben ist.

Behandelt man eine etwas erwärmte alkoholische Lösung dieser Amidonitrochlorphenylsäure mit NO_3, so fällt nach einiger Zeit das Diazonitrochlorphenol krystallinisch zu Boden. Eben so leicht erhält man es, wenn man umgekehrt die Amidosäure in eine alkoholische Lösung von NO_3 einträgt. Von der Mutterlauge getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, ergab sich bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C_{12}	36,34	—	36,09
H_2	1,29	—	1,00
N_3	—	21,05	21,05
Cl	17,82	—	17,80
O_6	—	—	24,06

Das Diazonitrochlorphenol besitzt eine sehr grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol, in welchem es schwer löslich, wird es in braunrothen säulenförmigen Krystallen erhalten. In heissem Wasser und Aether ist es ebenfalls schwer löslich. Aus ersterem schiesst es in grünlich-goldgelben Blättchen, aus letzterem in garbenförmig gruppirten Nadeln an. Aus der Lösung in gewöhnlicher Schwefelsäure erhält man es durch Wasserzusatz in fadenförmigen Krystallen, welche oft die Länge von 3 Zoll erreichen.

Im Uebrigen verhält es sich dem Diazonitrophenol sehr ähnlich, nur ist es in der Wärme beständiger; es kann ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden, bei höherer Temperatur verpufft es ebenfalls lebhaft.

Mit Alkalien entsteht in alkoholischer Lösung unter Stickgasentwicklung Chlornitrophenylsäure.

Die Entstehungsweise der beschriebenen Verbindungen ist eine ungewöhnliche und Substitutionen von Wasserstoff durch Stickstoff in Radikalen sind noch nicht bekannt, aber am wenigsten harmonirt die Wahrnehmung, dass 1 Atom Stickstoff 1 Atom Wasserstoff zu substituiren im Stande ist, mit unseren bisherigen Vorstellungen über den Aequivalentwerth des Stickstoffs, wonach der Stickstoff ein 3äquivalentiges Element ist.

Das Diazonitrophenol ist Nitrophenylsäure, welche an der Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff 2 Atome (6 Aeq.) Stickstoff enthält.

Der Verf. meint, wenn irgend etwas geeignet wäre den Beweis zu liefern, dass die Diazophenole zu den betreffenden Phenylsäuren in der besagten Beziehung stehen, so sei es die Beobachtung, dass wir die zwei Stickstoffatome geradezu durch 2 Aequivalente Wasserstoff substituiren und so die betreffenden Phenylsäuren reproduciren können.

Jene Diazosäuren liefern einen strikten Beweis dafür, dass ein Element je nach den Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben kann, während sein Atomgewicht unverändert dasselbe bleibt.

E.

Vorläufige Notiz über einige neue Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten.

Von Demselben.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 334.

Das in der vorigen Abhandlung beschriebene Verhalten der Amidophenylsäuren gegen salpetrige Säure, liess den Verf. vermuthen, dass andere Amidoverbindungen analoge Zersetzungsprodukte liefern würden. Er hat deshalb das Verhalten der Amidobenzoësäure Amidotoluylsäure und Amidocuminsäure, ferner die Amidoanissäure, das Anilin und Nitranilin studirt und in mehrfacher Beziehung abweichende Resultate gefunden.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure scheidet sich alsbald ein gelber Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{28}H_{11}N_3O_8$ in beträchtlicher Menge aus.

Seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{2 Atome Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{neuer Körper}} + 3HO$$

Dieser gelbkrystallisirte Körper ist eine zweibasische Säure, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, das Kalisalz hat die Zusammensetzung $2KO \,.\, C_{28}H_9N_3O_6$. Seine wässrige Lösung erzeugt in den meisten Salzlösungen schwer lösliche Niederschläge.

Der Verf. vermuthet, dass es eine Doppelsäure ist, bestehend aus 1 At. Amidobenzoësäure und 1 At. Diazobenzoësäure.

$$\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure: } 2HO \,.\, \left\{\begin{matrix} C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 \\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}O_3\end{matrix}\right\}$$

Die Reaction ist eine der Bildung des Diazonitrophenols ganz analoge, nur tritt hier nicht die Diazobenzoësäure für sich auf, sondern bleibt in Verbindung mit einem Atom unzerlegter Amidobenzoësäure. Es ist dem Verf. auf keine Weise gelungen, dieses zweite Atom Amidobenzoësäure in Diazobenzoësäure überzuführen,

Starke Salpetersäure verwandelt die Doppelsäure in Trinitrooxybenzoësäure, salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser in Oxybenzoësäure.

Von Salzsäure nimmt sie zwei Moleküle auf und zerfällt damit unter Stickgasentwicklung in salzsaure Amidobenzoesäure und in Chlorbenzoësäure.

$$\underbrace{2HO\left\{\begin{matrix} C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 \\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}O_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Doppelsäure}} + 2HCl = \underbrace{HO \,.\, C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3,\ HCl}_{\text{salzsaure Amidobenzoësäure}} + HO + 2N$$

Durch gleiche Behandlung mit Brom-, Jod-, Cyan-Fluorwasserstoffsäure erfolgt eine gleiche Zersetzung.

Die so erhaltene Brombenzoësäure bildet leichtflüchtige weisse Krystalle. Die Jodbenzoësäure schiesst in Nadeln an, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, ohne Zersetzung sublimirbar. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrojodbenzoësäure. Ihr Silbersalz $AgO . C_{14}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ J \end{matrix} \right\} O_3$ ist weiss, in Alkohol und Wasser unlöslich.

Den Aether der Doppelsäure erhält man durch Behandeln des Amidobenzoësäureäthers mit salpetriger Säure:

$$2C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} C_{14}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O_3 \\ C_{14}\left\{ \begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix} \right\} O_3 \end{matrix} \right\}$$

Er krystallisirt in prachtvollen gelben Nadeln.

Aus Amidotoluylsäure und Amidocuminsäure erhält man unter obigen Verhältnissen die Säure $C_{32}H_{15}N_3O_8$ Diazotoluyl - Amidotoluylsäure und $C_{40}H_{23}N_3O_8$, Diazocumin-Amidocuminsäure. Beide sind in chemischen und physikalischen Eigenschaften der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure sehr ähnlich.

Aus der Amidoanissäure erhält man ein gelbgrünes Pulver von der Zusammensetzung: $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$ Diazoanis-Amidoanissäure. Diese ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kaum löslich. Chlor, Brom, Salpetersäure erzeugen damit eine Menge neuer Produkte. Chlor- und Jodwasserstoffsäure reagiren in gleicher Weise wie auf Diazobenzoë - Amidobenzoësäure. Mit Alkalien bildet sie schön krystallisirende goldgelbe Salze, die sich in Lösung unter Stickgasentwicklung leicht zersetzen. Der schön hellroth krystallisirende Aether bildet sich bei Einwirkung von NO_3 auf den Amidoanissäureäther.

Bei Behandlung des Anilins in verdünnter alkoholischer Lösung scheiden sich, wenn man Wasser hinzumischt, nach einiger Zeit schön gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{24}H_{11}N_3$ aus nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{24}H_{14}N_2}_{\text{2 At. Anilin}} + NO_3 = \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{neuer Körper}} + 3HO.$$

Dieser Körper ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich und scheint schwach basische Eigenschaften zu haben.

Aus α Nitranilin (Paranitranilin, Arppe, erhalten aus Dinitro-

benzol mit Schwefelammonium) entsteht mit salpetriger Säure ein in rubinrothen Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$. Er ist schwerlöslich in Alkohol und spaltet sich mit Salzsäure in zwei Körper, von denen der eine Nitranilin ist. Chlor und Brom erzeugen damit krystallinische Produkte.

Aehnliche Produkte erhält man aus dem Toluidin und Nitrotoluidin. Die Untersuchung wurde theils im Laboratorium des Prof. Kolbe, theils in dem des Prof. Hofmann in London ausgeführt.

E.

Notiz über die Verbindungen des Cyans mit den Amidosäuren.

Von Peter Griess und Dr. A. Leibius.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 332.)

Da die Amidobenzoësäure nach Gerland und Cahours deutlich basische Eigenschaften besitzt, so glaubten die Verf. erwarten zu dürfen, dass sie sich ähnlich, wie dies Hofmann für das Anilin gezeigt hat, mit Cyan zu einem neuen basischen Körper verbinden würde. Das von den Verf. erhaltene Produkt hat jedoch entschieden saure Eigenschaften.

Beim Einleiten eines Cyangasstroms in eine kalt gesättigte Lösung von Amidobenzoësäure färbt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung alsbald gelb und scheidet nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag ab, der nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol die Zusammensetzung: $C_{18}H_7N_3O_4$ hat. Die Verf. erhielten bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{18}	108	57,2	57,2	57,3	—
H_7	7	3,7	3,9	4,0	—
N_3	42	22,2	—	—	22,1
O_4	32	16,9			
	189	100,0			

Die Verbindung enthält demnach die Elemente von 1 Atom Amidobenzoësäure mit 2 Atomen Cyan:

$$HO \,.\, C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2C_2N.$$

Sie stellt eine gelbe krystallinische in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether kaum lösliche Masse dar, die mit Basen Salze bildet.

Starke Salzsäure zersetzt sie unter Bildung eines weissen süss schmeckenden Körpers, der jedoch keine Amidobenzoësäure zu sein scheint. Starke Salpetersäure bildet ebenfalls ein neues Zersetzungsprodukt.

Die Verf. haben ferner durch Einwirkung von Cyan auf Amidoanissäure eine amorphe gelbrothe Säure, auf Amidodinitrophenylsäure einen schön braunrothen Niederschlag erhalten. Sie haben ausserdem gefunden, dass sich auch die Aether der Amidosäuren direct mit Cyan verbinden und sie vermuthen, dass die so erhaltenen Produkte die Aether der obigen Säuren darstellen.

Die Einwirkung von Chlorcyangas auf Amidosäure gab bis jetzt keine bestimmten Resultate. E.

Neue Silberoxydulsalze.

Prof. *Wöhler* veröffentlicht (Ann. Ch. Pharm. CXIV. 119) einige Versuche, die er in seinem Laboratorium in Anschluss an seine frühere Untersuchungen 1) hat vornehmen lassen.

Molybdänsaures Silberoxydul, Ag_2O, $2MO_3$, dargestellt von *Rautenberg*, bildet ein schweres, schwarzes, starkglänzendes Metallpulver, welches aus scharf ausgebildeten, regulären Octaëdern besteht. Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Stickoxydgas aufgelöst, Kalilauge entzieht ihm die Molybdänsäure und hinterlässt schwarzes Silberoxydul, verdünntes Ammoniak zersetzt es nicht. Es bildet sich, wenn man über neutrales molybdänsaures Silber-

1) Ann. Ch. Pharm. XXXI. 1 u. CI. 363.

oxyd Wasserstoff leitet, schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch erhält man es nur amorph. Rein und krystallisirt erhält man es, wenn man das Oxydsalz in mässig starkem Ammoniak auflöst, und in diese Lösung durch ein Rohr mit enger Mündung Wasserstoff leitet. Steigert man die Temperatur auf 90°, so geht die Bildung sehr schnell vor sich.

Bei der Analyse wurde das Silber als Chlorsilber aus der Lösung in Salpetersäure, das Molybdän als Molybdänsulfid gefällt, welches letzteres in MoS_2 verwandelt wurde.

	Gefunden			Berechnet
Silber	59,66	58,81	58,89	59,36
Molybdän	24,50	25,78	25,96	25,26
Sauerstoff	15,84	15,41	15,35	15,37

Wolframsaures Silberoxydul, $Ag_2O, 2WO_3$ wurde von demselben dargestellt. Es ist ein schwarzes, krystallinisch schimmerndes Pulver, in welchem man unter dem Mikroskop Krystalle mit anscheinend rhombischen Flächen erkennt. Salpetersäure scheidet unter Auflösung des Silbers gelbe Wolframsäure ab, Kalilauge zieht die Säure unter Abscheidung von schwarzem Silberoxydul aus. Die Darstellung geschieht ebenso wie die des Molybdänsalzes.

Die Analyse geschah durch Behandlung mit Salpetersäure, Bestimmung der abgeschiedenen Wolframsäure und Fällung des Silbers als Chlorsilber.

Gefunden wurden:

	I.	II.	Theorie
Silberoxydul	49,08	48,84	49,15
Wolframsäure	49,10	50,10	50,85
	98,18	98,94	100,00

Chromsaures Silberoxydul erhielt derselbe ebenso als schwarzes amorphes Pulver, doch konnte es nicht frei von beigemengtem Silber erhalten werden. Noch unter 50° wird es vollständig zu Metall reducirt. Mit concentrirter Salpetersäure wird es sogleich roth und löst sich darin auf, in verdünnter Salpetersäure dagegen löst es sich mit grüner Farbe, indem das Silberoxydul die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt.

Die Auflösung von arseniksaurem Silberoxyd in Ammoniak wird durch Wasserstoffgas braun, und scheidet nach längerem Hindurchleiten ein schwarzes Pulver ab, welches noch nicht näher untersucht ist, da es nur in sehr kleiner Menge entsteht.

Arseniksaures und gelbes phosphorsaures Silberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul übergossen, werden in schwarzgraue Pulver verwandelt, die nach der Untersuchung von *Traun* Gemenge von Silberoxydul und metallischem Silber sind. Oxalsaures Silberoxyd wird durch Eisenvitriol sogleich zu metallischem Silber reducirt, Chlorsilber wird dadurch nicht verändert.

Nach einer Beobachtung von Dr. *Geuther* wird Kupferoxydulhydrat mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen schwarz, offenbar in Folge der Bildung von Silberoxydul. Trägt man in eine verdünnte Silberlösung wenig Kupferoxydul ein und erwärmt, so löst es sich auf und nach kurzer Zeit scheidet sich Silber in glänzenden Krystallblättchen ab.

Nach demselben wird Chlorsilber leicht zu Metall reducirt, wenn man es mit einer etwas alkalischen Lösung von schwefligsaurem Natron, der man ein wenig Salmiak zugesetzt hat, einige Zeit kocht. L.

Untersuchungen über das Blattgrün.

Von *A. Fremy*.

Compt. rend. L. 405 (27. Februar 1860). — Cosmos, 1860, 243. — Rép. de chim. appl. 1860. 71. — Inst. 1860. 69.

Der Verf. hat kürzlich nachgewiesen, dass das Blattgrün, gewöhnlich Chlorophyll genannt, keineswegs ein einfacher Farbstoff, sondern vielmehr, wie dies schon ältere Beobachtungen von Berzelius vermuthen liessen, ein Gemenge oder eine Verbindung eines blauen und eines gelben Farbstoffes ist.

Die Basen verwandeln das Blattgrün in eine schöne, gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz. Durch Zusatz von Säuren und besonders von Salzsäure wird der ursprüngliche grüne Farbstoff wieder erzeugt. Auf diese Thatsachen gestützt bereitete der Verfasser ein inniges Gemenge von 2 Theilen Aether und 1 Theil verdünnter Salzsäure, um damit die beiden Elemente des Blattgrüns im

Augenblick seiner Wiedererzeugung zu trennen. Nach Zusatz des vorhererwähnten gelben Stoffes und starkem Schütteln wurde die Säure schön blau, der Aether gelb gefärbt. Die beiden Farbstoffe waren somit getrennt und ihre Wiedervereinigung unmöglich. Bringt man dieselben, beide in Alkohol gelöst, zusammen so wird augenblicklich der grüne Farbstoff wieder erzeugt.

Dieselbe Trennung wurde mit unverändertem Blattgrün mit gleichem Erfolge bewirkt.

Den gelben Farbstoff nennt der Verfasser **Phylloxanthin**, den blauen **Phyllocyanin**. Letzterer ist unbeständiger als der gelbe. Er kann unter gewissen Einwirkungen seine Farbe verlieren und sie sodann wieder erlangen. In den jungen Schösslingen und blassgelben Blättern ist kein Phyllocyanin vorhanden; es wird durch einen gelben Farbstoff ersetzt, den der Verfasser **Phylloxanthein** neunt und der durch Einwirkung von Säuredämpfen blau wird.

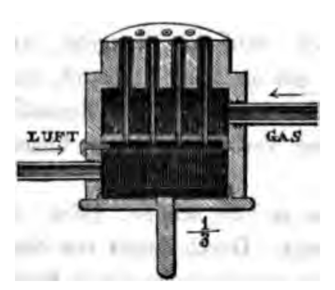
Die gelben Blätter, welche im Herbst abfallen enthalten blos Phylloxanthin. — S.

Beschreibung eines von Griffin erfundenen und patentirten Gasgebläseofens.

(Auszug aus einer vom Erfinder veröffentlichten Brochüre).

1) Der Gasbrenner ist im Verticaldurchschnitt durch Fig. 1 dargestellt. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Behälter von Eisen, welcher durch eine mit der Endfläche parallele Scheidewand in zwei Kammern getheilt ist. Durch die einen Zoll (engl.) starke Decke des Cylinders sind parallel mit der Axe 16 cylindrische Löcher gebohrt. In der Mitte eines jeden dieser Löcher befindet sich ein engeres Rohr, dessen oberes Ende fast bis zur Endfläche des Cylinders reicht, während das untere Ende die mittlere Scheidewand durch-durchdringt. Wird der Apparat in der durch die Figur angegebenen Weise mit Gas- und Windleitung in Verbindung gesetzt, so strömt


Fig. 1.



das Gas durch 16 ringförmige Oeffnungen aus, während die Luft durch die, mitten in diesen emporgehenden Röhren ihren Weg findet. Man sieht, wie hier auf einem kleinen Raume 16 Bunsensche Gasgebläse combinirt sind [1]). Die mit „Gas“ und „Luft“ bezeichneten 10 Zoll langen Röhren haben gleichwie die mit ihnen in Verbindung stehenden Leitungsröhren einen inneren Durchmesser von $^1/_2$ Zoll. Ebenso weit muss die Bohrung des Gashahns sein. Das Gas hatte bei den vom Erfinder angestellten Versuchen einen Druck von etwa $^1/_2$ Zoll, der Wind einen solchen von etwa 5 Zoll (Wasser). Wenn das Gas angezündet und der Blasebalg in Thätigkeit ist, erhält man eine etwa 2 Zoll dicke und 3 Zoll hohe blaue Flamme, deren heissester Punkt etwa 2 Zoll über dem flachen Ende des Brenners liegt. Wenn die Lampe mit Gas- und Windleitung durch biegsame Röhren verbunden ist, so kann man der Flamme, ohne ihrer Intensität zu schaden, jede beliebige Richtung geben.

2) Der Ofen wird aus den Fig. 2 bis 10 dargestellten Stücken zusammengesetzt.

Fig. 2 ist der Durchschnitt einer 2 Zoll dicken Platte aus feuerfestem Thon mit einer Oeffnung in der Mitte, durch welche das obere Ende des Brenners passt.

Fig. 3 stellt den Durchschnitt eines hohlen Cylinders aus demselben Material vor. Zwei solcher Cylinder auf einander gesetzt bilden den Körper des Ofens.

Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

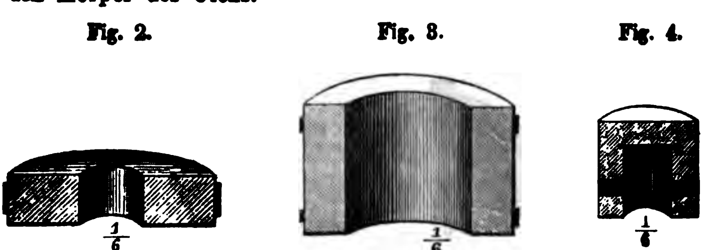


Fig. 4 ist der Durchschnitt eines an einem Ende geschlossenen Cylinders aus feuerfestem Thone, nahe beim offenen Ende mit sechs Löchern von $^1/_2$ Zoll Durchmesser versehen.

---

1) Derartige Combinationen von 9 und 18 Brennern sind schon seit mehreren Jahren bei Luhme u. Comp. in Berlin zu haben. D. R.

Fig. 5 stellt eine kreisförmige Platte aus feuerfestem Thon vor, von $2^1/_2$ bis 3 Zoll Durchmesser und 1 Zoll Höhe.

Fig. 6 stellt einen cylindrischen Ring aus Graphit vor, seitlich mit 12 Löchern von $^3/_8$ Zoll Bohrung versehen, der als Tiegelträger dient. Innerer Durchmesser: 3 Zoll, Höhe: 1 Zoll.

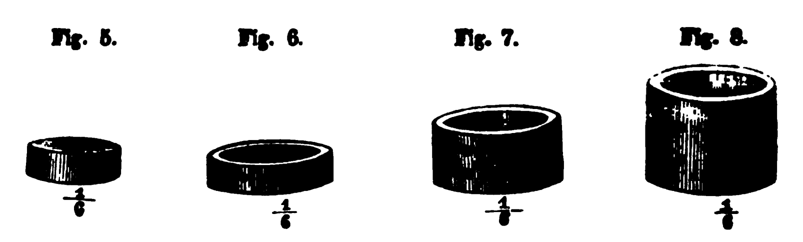
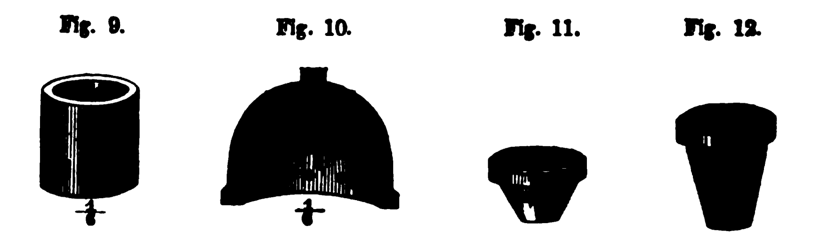

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 7 u. 8 sind ähnliche Ringe, aber beziehungsweise 2 und 3 Zoll hoch und mit je 24 Löchern versehen.

Fig. 9 ist ein an beiden Enden offener Hohlcylinder aus Graphit von $2^1/_2$ Zoll Höhe, $2^1/_2$ Zoll Durchmesser und $^1/_4$ Zoll Wandstärke. Nahe an einem Ende sind, symmetrisch vertheilt, 6 Löcher von $^3/_8$ Zoll Durchmesser angebracht.

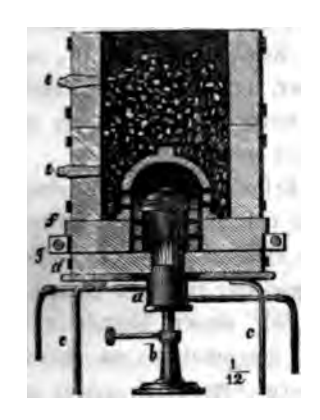
Fig. 10 ist ein Dom mit kreisförmiger Basis. Oben ist eine Handhabe, unten eine Flantsche und seitlich sind 24 Löcher von $^1/_4$ Zoll Durchmesser angebracht.


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.

Die Fig. 11 u. 12 stellen Graphittiegel vor, welche so geformt sind, dass sie in die durch 6 bis 8 dargestellten Ringe eingehängt werden können.

Der Erfinder hat verschiedene Combinationen der beschriebenen Apparate angegeben, von welchen je nach Umständen bald die eine

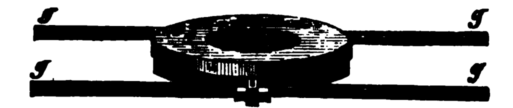
Fig. 13.



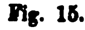
bald die andere vorzuziehen ist. Die durch Fig. 13 dargestellte scheint der allgemeinsten Anwendung fähig zu sein.

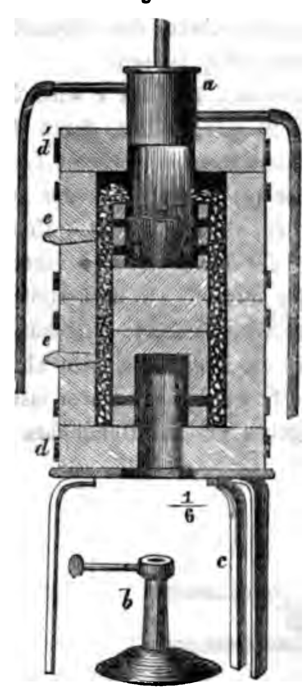
Auf den eisernen Dreifuss c wird die Platte d (Fig. 2) gelegt, und durch das in der Mitte derselben angebrachte Loch der Gasbrenner (a) eingesteckt, der seinerseits auf dem Gestell b ruht. Ueber der Oeffnung der Platte d wird vermittelst eines der Fig. 6—8 dargestellten Cylinder der Graphittiegel aufgehängt. Man legt jetzt die Fig. 14 einzeln abgebildete Platte f, welche mit einem eisernen Ring umgeben und mit Handhaben gg

Fig. 14.



versehen ist, auf, und stürzt den Dom (Fig. 10) über den Tiegel. Ueber der Platte f wird endlich der Rumpf des Ofens aus zwei von den Fig. 3 abgebildeten Cylindern zusammengesetzt und zuletzt wird der ganze innere Hohlraum mit rund gewaschenen Flusskieseln von ½ bis 1 Zoll Durchmesser angefüllt. Diese letzteren dienen dazu, um die Hitze zusammen zu halten. (Besser wären vielleicht noch die von Deville empfohlenen Kalkstücke.) — Die weitere Behandlung des Apparats bedarf kaum einer Erklärung. Will man während der Operation den Inhalt des Tiegels untersuchen, so braucht man nur durch Emporheben der Platte f den oberen Theil des Ofens zu entfernen und den Deckel abzunehmen. Zur Schonung der Augen ist es hierbei rathsam, durch blaues Glas zu beobachten.





Eine andere Art diesen Brenner zu benutzen wird durch nebenstehende Zeichnung, Fig. 15, von selbst klar, auf b wird der Brenner gesetzt, wenn die Flamme von unten wirken soll.

Der Erfinder gibt an, in einem Ofen von den angegebenen Dimensionen in 15 Minuten 3 Pfd. Kupfer oder Gusseisen, in einer Stunde 8 bis 10 Pfd. dieser Metalle vollkommen geschmolzen zu haben. Bei andern Versuchen gelang es, 18 Unz. Schmiedeisen und 45 Unz. Nickel in Fluss zu bringen.

D.

Neue Methode dem Papier eine grössere Stärke zu verleihen.

Nach Thomas Taylor.

(Chem. News, Dec. 17, 1859).

Ganz, theilweise oder gar nicht geleimtes Papier wird bis zur vollständigen Sättigung mit einer Lösung von Chlorzink von 2,1 sp. Gew. behandelt. Je nachdem man das Papier mehr oder weniger in seinen Eigenschaften verändern will, geschieht dies bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (bis 100° C.). Die Einwirkung ist vollendet, wenn dass Papier aufgequollen, scheinbar trocken, undurchsichtig und schlaff geworden ist. Man wäscht es dann erst unvollständig aus, taucht es in schwache kohlensaure Alkalilösung, und wäscht zu-

letzt gründlich mit reinem Wasser. Zwei mit Chlorzink getränkte Papierbogen können durch Pressen vollständig vereinigt werden.

Das Produkt hat ähnliche Eigenschaften, wie Gaine's vegetabilisches Pergament. D.

Aluminium

kann ohne Hilfe einer Batterie mittelst folgender Lösung vergoldet werden: Schwache Chlorgoldlösung wird mit einem kleinen Ueberschuss von Kalk 24 Stunden lang digerirt, der alsdann entstandene Niederschlag gewaschen und bei gelinder Wärme mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron behandelt. In die filtrirte Flüssigkeit wird alsdann das vorher mit Kalihydrat und Salpetersäure gereinigte Metall eingetaucht. D.

Ueber die Anwendung der Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren, leicht zersetzlicher Flüssigkeiten u. dgl.

Prof. *R. Böttger* empfiehlt (Ann. Ch. Pharm. CXIV. 111) die Schiessbaumwolle, welche, ausser von Essigäther, bei mittlerer Temperatur fast von keinem noch so kräftig wirkenden Agens angegriffen wird, zum Filtriren von starken Säuren u. s. w. Ausser zur Trennung der starken Salpetersäure von Chlorsilber beim chlorfreimachen der Salpetersäure — wozu sie die Red. des polytechnischen Intelligenzblattes 1860, 30 empfiehlt, — räth er, sie zur Trennung der rauchenden Schwefelsäure von dem abgesetzten Selenschlamm, zur Trennung der krystallisirten Chromsäure von der schwefelsauren Mutterlauge, zum Filtriren von übermangansaurem Kali, Aetzlaugen, Königswasser u. s. w. anzuwenden. Er gibt ihr den Vorzug vor den bisher angewandten Granaten, dem Asbest, Glaspulver u. dgl. — L.

Ueber die Reinigung der Platintiegel und das Verhalten derselben in der Gasflamme.

Prof. *Erdmann* macht (J. pr. Chem. LXXVIII. 117) darauf aufmerksam, dass bei Anwendung der Bunsen'schen Gasbrenner die Platintiegel sich leicht mit einem grauen Häutchen beziehen. Sie nehmen dabei an Gewicht weder zu noch ab, sondern es entstehen nur eine grosse Zahl kleiner Risse auf der Oberfläche, die sich mit der Zeit erweitern, und den Tiegel verderben. Putzt man dieselben nach jedesmaligem Gebrauch, wie schon Berzelius vorgeschlagen, mit Seesand, so wird das gelockerte Gefüge des Platins wieder fest, und der Tiegel wird ungleich länger brauchbar bleiben. L.

Ueber einen neuen Satz aus der Wärmelehre [1].

Von Prof. G. Kirchhoff.

Verh. d. nat.-med. Ver. zu Heidelberg. II. 16.

Der Verf. hat die in seiner früheren Mittheilung aufgestellte latsache, dass eine Flamme ausschliesslich für solche Strahlen, wie e sie selbst aussendet, theilweise undurchsichtig ist, zu beweisen geacht, und gelangt durch einfache theoretische Betrachtungen zu einem tze, der sie als eine unmittelbare Folgerung in sich schliesst. Er eilt diesen Satz, der auch in anderen Beziehungen wichtig zu sein heint, in folgendem mit:

Ein heisser Körper sendet Wärmestrahlen aus. Wir fühlen diese rahlen sehr deutlich in der Nähe eines geheizten Ofens. Die Intenät der Wärmestrahlen, die ein Körper aussendet, hängt von der atur und der Temperatur desselben ab, ist aber ganz unabhängig n der Beschaffenheit der Körper, auf welche sie fallen. Wir fühlen e Wärmestrahlen nur bei sehr heissen Körpern, aber sie werden egeben von einem Körper, welches auch seine Temperatur sein öge, freilich in um so geringerem Grade, je niedriger seine Tempetur ist. Durch die Wärmestrahlen, die ein Körper aussendet, verert derselbe Wärme, und seine Temperatur muss sinken, wenn der

---

1) Obgleich diese Abhandlung nur mathematisch-physikalischer Art ist, so glauben wir doch, sie unseren Lesern in einiger Ausführlichkeit mittheilen zu müssen, da sie den Beweis für die Richtigkeit der pag. 57 mitgetheilten Untersuchungen von *Kirchhoff* und *Bunsen* über „das Sonnenspectrum und die Folgerungen daraus auf die Substanz der Sonnenatmosphäre“ enthält.

Verlust nicht ersetzt wird. Ein Körper, der rings umgeben ist von Körpern derselben Temperatur, ändert seine Temperatur nicht; bei ihm wird der Verlust an Wärme, den die eigene Strahlung herbeiführt, gerade ersetzt durch die Strahlen, die die Umgebung ihm zusendet, und von denen er einen Theil absorbirt. Die Strahlenmenge, die er in einer gewissen Zeit absorbirt, muss derjenigen genau gleich sein, welche er in derselben Zeit aussendet. Es muss dieses gelten, welches auch die Beschaffenheit des Körpers ist, je mehr Strahlen ein Körper aussendet, desto mehr von den auf ihn fallenden Strahlen muss er auch absorbiren. Man hat die Intensität der Strahlen, die ein Körper aussendet, sein Ausstrahlungs- oder Emissionsvermögen genannt, und den Bruch, der angiebt, den wie vielten Theil der auffallenden Strahlen er absorbirt, sein Absorptionsvermögen; je grösser das Emissionsvermögen eines Körpers ist, desto grösser muss auch sein Absorptionsvermögen sein. Eine etwas näher eingehende Betrachtung führt zu dem Schlusse, dass das Verhältniss zwischen dem Emissions- und Absorptionsvermögen bei einer Temperatur für alle Körper das Nämliche sein muss, einem Schlusse, der in vielen einzelnen Fällen bestätigt ist durch Versuche, die theils den letzten Jahrzehnten, theils einer viel älteren Zeit angehören. Die Richtigkeit dieses Schlusses setzt aber wesentlich voraus, dass die in Betracht kommenden Wärmestrahlen gleicher Art sind, dass diese qualitativ nicht so verschieden sind, dass ein Theil von ihnen stärker, ein anderer schwächer von den Körpern absorbirt wird; wäre dieses der Fall, so könnte man von dem Absorptionsvermögen eines Körpers schlechthin gar nicht sprechen, eben weil dieses für die verschiedenen Strahlenarten ein verschiedenes wäre. Nun ist es seit langer Zeit bekannt, dass es wirklich verschiedene Arten von Wärmestrahlen giebt, und dass diese im Allgemeinen von den Körpern in ungleichem Maasse absorbirt werden. Es giebt dunkle und leuchtende Wärmestrahlen; von den meisten weissen Körpern werden jene fast vollständig, diese fast gar nicht absorbirt. Ja, die Mannigfaltigkeit der Wärmestrahlen ist nicht kleiner, als die Mannigfaltigkeit der verschiedenen farbigen Lichtstrahlen, sondern noch grösser. Die Wärmestrahlen, die dunklen wie die leuchtenden, verhalten sich gerade so, wie die Lichtstrahlen in Bezug auf die Fortpflanzung, in Bezug auf Reflexion, Brechung,

ppelbrechung, Polarisation, Interferenz, Beugung; bei den leuchten-
n Wärmestrahlen ist es nicht möglich, das Licht von der Wärme
trennen; wenn das eine in einem gewissen Verhältniss geschwächt
rd, wird das andere in demselben Verhältniss geschwächt. Diese
atsachen haben zu der Ueberzeugung geführt, dass Licht- und
ärmestrahlen ihrem Wesen nach identisch sind, dass die Lichtstrah-
eine Klasse der Wärmestrahlen bilden. Die dunkeln Wärmestrah-
unterscheiden sich hiernach von den Lichtstrahlen gerade so, wie
verschiedenfarbigen Lichtstrahlen unter einander, durch die Schwin-
ngsdauer, die Wellenlänge, die Brechbarkeit, sie sind nicht sichtbar,
il die Medien unseres Auges für sie undurchdringlich sind. Eine
alitative Verschiedenheit zwischen Lichtstrahlen findet nicht allein
Hinsicht der Farbe statt, sondern auch in Hinsicht des Polarisa-
nszustandes. Man hat desshalb unter den Wärmestrahlen zu unter-
eiden nicht allein solche von verschiedener Wellenlänge, sondern
ter Strahlen gleicher Wellenlänge auch noch solche von verschiede-
m Polarisationszustande. Nimmt man Rücksicht auf die Verschie-
nartigkeit der Wärmestrahlen, so verlieren die Schlüsse ihre Gültig-
it, durch welche man den Satz von der Proportionalität des Emis-
ons- und Absorptionsvermögens abgeleitet hat. Ob ein ähnlicher
tz bei Rücksicht auf diese Verschiedenartigkeit besteht, darüber ist
s jetzt Nichts ausgemacht, weder durch theoretische Betrachtungen,
ch durch Versuche. Der Verf. hat diese Lücke ausgefüllt; er hat
funden, dass der Satz von der Proportionalität des Emissions- und
sorptionsvermögens gilt, wie verschiedenartig die Strahlen auch sein
gen, die die Körper aussenden, wenn man die Begriffe des Emis-
ons- und Absorptionsvermögens auf Strahlen einer Art bezieht; oder
eciser ausgesprochen lautet der vom Verf. gefundene Satz:

Man denke sich vor einem Körper C zwei Schirme S_1 und S_2
fgestellt, in denen zwei kleine Oeffnungen 1 und 2 sich befinden.
rch diese Oeffnungen tritt von dem Körper ein Strahlenbündel.
n diesem fasse man den Theil ins Auge, der einer gewissen Wel-
llänge, λ, entspricht, und zerlege denselben in zwei polarisirte Com-
nenten, deren Polarisationsebenen zwei auf einander rechtwinkliche,
rch die Axe des Strahlenbündels gelegte, sonst willkürliche Ebenen,
und b, sind. Die Intensität der nach a polarisirten Componente

sei E (Emissionsvermögen). Nun stelle man sich vor, dass umgekehrt durch die Oeffnungen 2 und 1 auf den Körper C ein Strahlenbündel falle, das von der Wellenlänge λ und nach der Ebene a polarisirt ist. Der Bruchtheil dieses Strahlenbündels, der von dem Körper C absorbirt wird, sei A (Absorptionsvermögen). Dann ist das Verhältniss $\frac{E}{A}$ unabhängig von Grösse, Lage, Natur des Körpers, und allein bedingt, ausser von der Grösse und Lage der Oeffnungen 1 und 2, von der Wellenlänge λ und der Temperatur.

Den Weg, auf dem der Verf. diesen Satz bewiesen hat, deutet er folgendermassen an. Er ist dabei von der Voraussetzung ausgegangen, dass Körper denkbar sind, die bei sehr geringer Dicke alle Strahlen, die auf sie fallen, vollständig absorbiren, also das Absorptionsvermögen 1 besitzen. Er nennt solche Körper vollkommen schwarze oder kürzer schwarze. Die wirklich existirenden schwarzen Körper mit matter Oberfläche genügen dieser Bedingung nahe, aber nicht vollständig; sie reflectiren noch einen Theil der auf sie fallenden Strahlen. Es kam ihm zuerst darauf an, die Strahlung solcher vollkommen schwarzer Körper zu untersuchen. Der Körper C sei ein solcher. Die Schirme S_1 und S_2 seien auch schwarz. Der Körper C werde in eine schwarze Hülle eingeschlossen, von der der Schirm S_1 einen Theil ausmacht, und die beiden Schirme werden durch eine schwarze Wand ringsum mit einander verbunden. Endlich werde die Oeffnung 2 durch eine schwarze Fläche, die er die Fläche 2 nennen wird, verschlossen. Das ganze System soll in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur besitzen und durch eine für Wärme undurchdringliche Hülle vor Wärmeverlust nach Aussen geschützt sein. Unter diesen Umständen kann die Temperatur des Körpers C sich nicht ändern; die Summe der Intensitäten der Strahlen, die er aussendet, muss daher gleich sein der Summe der Intensitäten der Strahlen, die er absorbirt, oder, da er alle absorbirt, die ihn treffen, gleich sein der Summe der Intensitäten der Strahlen, die ihn treffen. Nun denke man sich folgende Veränderung bei dem Systeme vorgenommen: die Fläche 2 werde entfernt und ersetzt durch einen Hohlspiegel, der die ihn treffenden Strahlen vollständig reflectirt und der seinen Mittelpunkt im Mittelpunkt der Oeffnung 1 hat. Das Gleichgewicht der

Wärme muss auch jetzt bestehen; auch jetzt muss die Summe der Strahlen, die den Körper C treffen, gleich sein der Summe der Strahlen, die er aussendet. Da er aber jetzt eben so viel aussendet, als früher, so muss die Strahlenmenge, die der Hohlspiegel auf den Körper C wirft, gleich der Strahlenmenge sein, die die Fläche 2 ihm zusendete. Der Hohlspiegel entwirft von der Oeffnung 1 ein Bild, das mit ihr selbst zusammenfällt. Aus diesem Grunde gelangen nach einer Reflexion am Hohlspiegel gerade diejenigen Strahlen zum Körper C zurück, die dieser durch die Oeffnungen 1 und 2 aussenden würde, wenn die letztere frei wäre; und die Intensität dieser Strahlen ist also gleich der Intensität der Strahlen, die die Fläche 2 durch die Oeffnung 1 hindurchschickt. Die letztere Intensität ist aber offenbar unabhängig von der Natur des Körpers C, und so folgt dann, dass die Intensität des Strahlenbündels, welches von dem Körper C durch die Oeffnungen 1 und 2 entsendet wird, unabhängig ist von der Gestalt, der Lage und Beschaffenheit des Körpers C, vorausgesetzt nur, dass derselbe schwarz und seine Temperatur eine gegebene ist. Nach dieser Betrachtung könnte aber noch die qualitative Zusammensetzung des Strahlenbündels eine andere werden, wenn der Körper C durch einen andern schwarzen Körper von derselben Temperatur ersetzt wird. Doch auch das ist nicht der Fall. Bezeichnet man das Emissionsvermögen dieses schwarzen Körpers, bezogen auf eine gewisse Wellenlänge und eine gewisse Polarisationsebene — also das, was durch E bezeichnet wurde unter der Voraussetzung, dass der Körper C ein beliebiger ist — durch e; so ist dieses e durchaus unabhängig von der Natur des Körpers C, wenn dieser nur schwarz ist. Um die Richtigkeit dieser Behauptung zu beweisen, ist eine Complikation des gedachten Apparates nöthig. In das Strahlenbündel, welches von der Oeffnung 1 nach der Fläche 2 geht, werde eine kleine Platte eingeschoben, die so dünn ist, dass sie in den sichtbaren Strahlen die Farben dünner Blättchen zeigt; sie sei so geneigt, dass jenes Strahlenbündel sie unter dem Polarisationswinkel trifft; ihre Substanz sei so gewählt, dass sie eine merkliche Strahlenmenge nicht aussendet und nicht absorbirt. Die Wand, die die Schirme S_1 und S_2 verbindet, sei so gestaltet, dass in ihr das Spiegelbild liegt, welches die Platte von der Fläche 2 entwirft. An dem Orte und von der Gestalt dieses

Spiegelbildes sei eine Oeffnung in der Wand angebracht, die die Oeffnung 3 genannt wird. Ein Schirm sei so aufgestellt, dass keine gerade Linie von einem Punkte der Oeffnung 1 nach einem Punkte der Oeffnung 3 an ihm vorbeigezogen werden kann. Die Oeffnung 3 denke man sich zunächst durch eine schwarze Fläche, die ich die Fläche 3 nenne, verschlossen. Das ganze System soll dieselbe Temperatur besitzen; es besteht dann wiederum das Gleichgewicht der Wärme. Zu diesem tragen wesentlich auch Strahlen bei, die von der Fläche 3 ausgegangen sind, an der Platte eine Reflexion erlitten, die Oeffnung 1 durchdrungen und den Körper C getroffen haben. Diese Strahlen sind in der Einfallsebene der Platte polarisirt und enthalten, je nach der Dicke der Platte, bald mehr von einer, bald mehr von einer andern Farbe. Entfernt man die Fläche 3 und ersetzt sie durch einen Hohlspiegel, der seinen Mittelpunkt an dem Orte hat, an dem die Platte ein Spiegelbild von dem Mittelpunkt der Oeffnung 1 entwirft, so treffen die eben bezeichneten Strahlen, die von der Fläche 3 ausgehen, den Körper C nicht mehr, aber dafür treffen ihn andere, die von dem Hohlspiegel reflectirt sind, und das Gleichgewicht der Wärme besteht auch jetzt. Benutzt man, dass dieses gilt, wie man auch die Dicke der Platte wählen, und wie man diese um die Axe des durch die Oeffnungen 1 und 2 bestimmten Strahlenbündels drehen möge, so gelangt man durch eine Betrachtung, die derjenigen ganz ähnlich ist, die hier auseinandergesetzt wurde, zu dem Schlusse, dass das auf eine beliebige Wellenlänge und eine beliebige Polarisationsebene bezogene Emissionsvermögen des schwarzen Körpers C, welches durch e bezeichnet ist, von der weiteren Beschaffenheit dieses Körpers ganz unabhängig ist. Eine Folgerung, die dabei von selbst sich darbietet, ist die, dass alle Strahlen, welche ein schwarzer Körper aussendet, vollständig unpolarisirt sind.

Stellt man sich vor, dass bei der zuletzt beschriebenen Anordnung der Körper C kein schwarzer, sondern ein beliebiger ist, so findet man durch ganz ähnliche Betrachtungen die Gleichung

$$\frac{E}{A} = e, \quad . . \; 1)$$

welche eben ausspricht, dass für alle Körper das Verhältniss des Emis-

sions- und Absorptionsvermögen dasselbe ist. Offenbar kann man diese Gleichung auch schreiben

$$E = A\,e \,..\, 2)$$

$$\text{oder } A = \frac{E}{e} \,..\, 3)$$

Der Verf. erwähnt nun nach dieser Auseinandersetzung einige merkwürdige Folgerungen, die sich aus seinem Satze unmittelbar ergeben.

Wenn man einen gewissen Körper, einen Platindraht z. B., allmählig mehr und mehr erhitzt, so sendet er Anfangs nur dunkle Strahlen aus; bei der Temperatur, bei der er zu glühen anfängt, fangen sichtbare rothe Strahlen an sich zu zeigen; bei einer gewissen höheren Temperatur kommen gelbe Strahlen hinzu, bei einer noch höheren grüne u. s. f. bis er endlich weiss glüht, d. h. alle Strahlen, die im Sonnenspektrum vorhanden sind, ausgiebt. Das Emissionsvermögen E des Platindrahtes ist daher = o für rothe Strahlen bei allen Temperaturen, die niedriger sind, als diejenige, bei der der Draht zu glühen anfängt, für gelbe Strahlen hört es bei einer etwas höheren Temperatur auf = o zu sein, für grüne Strahlen bei einer noch höheren u. s. f. Nach der Gleichung 1 muss daher das Emissionsvermögen e eines vollkommen schwarzen Körpers aufhören = o zu sein für rothe, gelbe, grüne Strahlen bei denjenigen Temperaturen, bei denen jener Platindraht anfing rothe, gelbe, grüne Strahlen auszusenden. Nun denke man sich irgend einen andern Körper, der allmälig erhitzt wird. Nach der Gleichung 2 muss dieser in Folge hiervon bei derselben Temperaturen, wie jener Platindraht, anfangen rothe, gelbe, grüne Strahlen auszusenden. Es müssen also alle Körper bei denselben Temperatur zu glühen beginnen, bei derselben Temperatur gelbe, bei derselben Temperatur grüne Strahlen auszugeben anfangen. Es ist hierdurch der theoretische Beweis für einen Satz geliefert, der vor 13 Jahren von Draper aus Versuchen gefolgert ist. Die Intensität der Strahlen von gewisser Farbe, die ein Körper bei gewisser Temperatur aussendet, kann aber sehr verschieden sein; sie ist nach Gl. 2 proportional mit dem Absorptionsvermögen A. Je durchsichtiger ein Körper ist, desto weniger leuchtet er. Das ist der Grund, wesshalb die Gase eine so sehr viel höhere Tem-

peratur gebrauchen, um merklich zu glühen, als die meisten festen oder tropfbaren Körper.

Eine zweite Folgerung führt den Verf. zu dem Gegenstand seiner früheren Mittheilung zurück.

Die Spektra aller undurchsichtigen glühenden Körper sind continuirliche; sie enthalten weder helle noch dunkle Linien. Man kann daraus schliessen, dass das Spektrum eines glühenden schwarzen Körpers — dieses Beiwort in demselben Sinne, wie bisher gebraucht — auch ein solches continuirliches sein müsste. Das Spektrum eines glühenden Gases besteht, sehr oft wenigstens, aus hellen Linien, die durch ganz dunkle Zwischenräume von einander getrennt sind. Bezeichnet man mit E das Emissionsvermögen eines solchen Gases, so hat also das Verhältniss $\frac{E}{e}$ einen namhaften Werth für Strahlen, die den hellen Linien des Gasspektrums entsprechen, ist aber unmerklich für alle andern Strahlen. Nach der Gl. 3 ist aber eben dieses Verhältniss gleich dem Absorptionsvermögen des glühenden Gases. Dieses absorbirt also, wenn Strahlen durch dasselbe hindurchgeleitet werden, ausschliesslich diejenigen, welche die Farben der hellen Linien seines Spektrums haben; für alle andern Strahlen ist es vollkommen durchsichtig. Es folgt hieraus, dass das Spektrum eines glühenden Gases, wie der Verf. sich ausdrückt, umgekehrt werden muss, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gestellt wird, die an sich ein continuirliches Spektrum giebt; d. h. es müssen die vorher hellen Linien des Gasspektrums in dunkle verwandelt werden, die auf hellem Grunde sich zeigen. Das glühende Gas wirft auf den Ort einer ihrer hellen Linien Licht, hält aber von demselben Orte durch Absorption einen Theil des Lichts der hinteren Quelle ab; die Menge dieses Lichtes wird grösser sein, als die Menge jenes, sobald nur die hintere Lichtquelle hell genug ist; findet dieses statt, so schwächt das glühende Gas die Helligkeit an dem Orte; in der Nachbarschaft ändert dasselbe die Helligkeit nicht; die Linie muss also dunkel auf hellerem Grunde sich zeigen. Eine merkwürdige Folgerung dieses Satzes, die der Verf. beiläufig erwähnt, ist die, dass wenn die hintere Lichtquelle ein glühender Körper ist, die Temperatur dieses

höher als die Temperatur des glühenden Gases sein muss, wenn die Umkehrung des Spektrums stattfinden soll.

Die Sonne besteht aus einem leuchtenden Kerne, der für sich ein continuirliches Spektrum geben würde, und einer glühenden gasförmigen Atmosphäre, die für sich ein Spektrum geben würde, das aus einer ungeheuern Zahl heller Linien, entsprechend den mannigfaltigen Bestandtheilen derselben, zusammengesetzt wäre. Das wirkliche Sonnenspectrum ist die Umkehrung des letzteren. Wäre es möglich, das der Sonnenatmosphäre angehörige, aus hellen Linien bestehende Spektrum zu beobachten, so würde Niemand Bedenken tragen, aus den dem Natrium, dem Kalium, dem Eisen eigenthümlichen Linien, die unter jenen sich finden würden, auf den Gehalt der Sonnenatmosphäre an Natrium, Kalium, Eisen zu schliessen. Nach dem hier besprochenen Satze kann es eben so wenig Bedenken haben, aus dem wirklichen Sonnenspektrum dieselben Schlüsse zu ziehen.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch eine Erscheinung, die, so unscheinbar sie ist, doch Interesse darbietet, weil der Verf. sie nach seinem Satz vorausgesehen und dann bei einem Versuche wirklich gefunden hat. Nach dem Satze muss ein Körper, der von Strahlen einer Polarisationsrichtung mehr absorbirt als von denen einer anderen, in demselben Verhältniss Strahlen von der ersten Polarisationsrichtung mehr aussenden, als von denen der zweiten. Eine zur optischen Axe parallel geschliffene Turmalinplatte absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur von Strahlen, die sie senkrecht treffen, mehr, wenn die Polarisationsebene derselben der Axe parallel ist, als wenn sie senkrecht zu dieser steht. Der Turmalin hat diese Eigenschaft auch in der Glühhitze, wenn gleich in geringerem Grade, als in niederen Temperaturen. Es muss daher das Licht, welches die Turmalinplatte senkrecht zu ihrer Ebene aussendet, theilweise polarisirt sein, und zwar polarisirt in einer Ebene, die senkrecht ist zur Polarisationsebene der Strahlen, die durch die Turmalinplatte hindurchgegangen sind. Und in der That verhält es sich so, wie der Versuch gezeigt hat. L.

Ueber die Rückbildung des Alanin's aus Milchsäure.

Von H. Kolbe.

Ann. Ch. Pharm. XIII. 220.

Der Verf. hat diese Rückbildung auf folgende Weise bewerkstelligt: die Milchsäure wurde durch Destillation des trockenen Kalksalzes mit fünffach Chlorphosphor zunächst in Chlorpropioxylchlorid und dieses durch Behandlung mit absolutem Alkohol in Chlorpropionsäureäther übergeführt. Dieser Aether wurde mit sehr starkem wässerigem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt, bis sich eine homogene klare Flüssigkeit gebildet hatte. Diese wurde im Wasserbad möglichst weit eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und wieder zur Trockne gebracht. Die zerkleinerte Masse wurde mit einer heissen Mischung von Alkohol und Aether ausgezogen, wobei der Salmiak grösstentheils zurückblieb und nun das Filtrat zur Verjagung von Alkohol und Aether längere Zeit mit destillirtem Wasser gekocht. Der noch vorhandene Salmiak wurde mit überschüssigem frisch gefälltem Bleioxydhydrat zerstört, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die klare Lösung bei mässiger Wärme ziemlich weit eingedampft und unter dem Exsiccator krystallisiren lassen. Die erhaltenen Krystalle sind Alanin, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung stimmt mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Alanin's.

Die Umwandlung des Chlorpropionäthers durch Ammoniak in Alanin, Salmiak und Alkohol stellt der Verfasser durch folgende Gleichung dar:

$$C_4H_5O.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O + 2H_3N + 2HO = HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O$$

Chlorpropions. Aethyloxyd. Amidopropionsäure.

$$+ H_4NCl + C_4H_5O\ .\ HO.$$

Der Verf. erhielt bei einem Versuch, bei welchem er noch basisch salpetersaures Blei enthaltendes Bleioxydhydrat anwendete, schöne zolllange Krystalle von salpetersaurem Alanin:

$$HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2,O + HONO_5.$$

Das Chlorpropioxylchlorid direct durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak in Alanin zu verwandeln, gelang nicht. Wie es schien, bildete sich hierbei nur milchsaures Ammoniak. E.

Ueber directe Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure.

Von Eduard Lautemann.

Ann. Ch. Pharm. CXIII. 217.

Der Verf. hat, gestützt auf die von Prof. Kolbe ausgesprochene Ansicht, dass die Milchsäure Oxypropionsäure sei, verschiedene Versuche angestellt, um der Milchsäure, die zwei Aeq. Sauerstoff, welche sie mehr enthält, wie die Propionsäure zu entziehen. Dies gelang nicht durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch auch durch Auflösen von Natrium in wässeriger Milchsäure, noch durch den aus saurer oder aus alkoholischer Lösung durch einen starken Strom electrolytisch entwickelten Wasserstoff, noch endlich durch Auflösen von Zinn oder Zink in kochender, stark alkalischer Lösung der Säure.

Merkwürdigerweise erfolgt aber die beabsichtigte Reduction durch Jodwasserstoff, ein sonst viel weniger kräftiges Reductionsmittel, wie die genannten.

Beim Sättigen von Milchsäure, welche vorher mit gleichem Vol. Wasser verdünnt wurde, mit Jodwasserstoffgas, findet schon während der Absorption Bräunung der Flüssigkeit von abgeschiedenem Jod statt. Erhitzt man aber das ganze nach der Sättigung in einer verschlossenen Röhre längere Zeit auf 140° C., so tritt intensiv dunkelbraune Färbung ein und es zeigt sich eine Menge ausgeschiedenes Jod. Der Verf. neutralisirte die von Jod abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Kalilauge, übersättigte dann wieder mit verdünnter Schwefelsäure und destillirte. Das Destillat enthielt Propionsäure nebst Jodwasserstoff mit etwas aufgelöstem Jod. Mit kohlensaurem Silber im Ueberschuss versetzt, wurde die heiss filtrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft. Die gewonnene Krystallmasse hatte ganz das

Ansehen von propionsaurem Silber und gab bei der Analyse, nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, folgende Resultate:

	Berechnet.		Gefunden.
C_6	19,9	—	19,4
H_5	2,7	—	2,7
O_4	17,8	—	—
Ag	59,6	—	59,6.

welche genau mit der Formel des propionsauren Silbers stimmen.

Diese Umwandlung der Milchsäure drückt der Verf. durch folgende Gleichung aus:

$$\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Milchsäure.}} + 2HJ = \underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Propionsäure.}} + 2HO + 2J.$$

Noch einfacher und vollständiger geschieht diese Reduction, wenn man in einer Retorte 3,5 Theile mit sehr wenig Wasser vermischte Milchsäure mit 4 Theilen zweifach Jodphosphor (PJ_2) versetzt und die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt; es destillirt Propionsäure durch Jod gefärbt über, welches letztere durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt wird. Aus der heiss mit kohlensaurem Silber gesättigten filtrirten Lösung fällt beim Erkalten der grösste Theil des propionsauren Silbers krystallinisch nieder. Der Verf. hält es für überflüssig, die Identität der aus Milchsäure durch Jodwasserstoff und Jodphosphor direct gewonnenen Säure mit der Propionsäure noch durch weitere Angaben zu constatiren [1]. E.

Ueber die Kohlenwasserstoffe, welche den Hauptbestandtheil des Steinöls ausmachen.

Von Dr. Eisenstuck.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 169.)

Der Verf. hat sich in dem Laboratorium des Prof. Limpricht

1) Um alle Zweifel über diese Identität (denn die erhaltene Säure könnte ja auch der Propionsäure nur isomer sein); zu beseitigen, wären weitere Untersuchungen wünschenswerth gewesen. E.

alle denkbare Mühe gegeben, die Gemengtheile des Steinöls von einander zu trennen und zu untersuchen. Es ist ihm aber nicht so weit gelungen, wie es seine darauf verwendete Arbeit verdient hätte. Er hat durch fractionirte Destillation von 5° zu 5° eine Anzahl von Producten erhalten und davon Analysen und Dampfdichte-Bestimmungen gemacht, die ihn zu dem Schluss führen, dass die Kohlenwasserstoffe des Steinöls entweder nach der allgemeinen Formel $C_n H_n + 2$ zusammengesetzt sind und dann wahrscheinlich die sogenannten Alkoholradicale $\left(\text{mit dem Aethyl} \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \text{homolog}\right)$ sind, oder noch nach der allgemeinen Formel $C_n H_n$, dem Elayl homolog.

Er hat ferner Ausdehnungsbestimmungen von 0° bis zum Siedepunkt gemacht.

Die Kohlenwasserstoffe des Steinöls von der Zusammensetzung $C_n H_n$ werden von einer Mischung von Schwefelsäure mit Salpetersäure nicht angegriffen, auch wenn sie mit derselben 3 Wochen lang erhitzt werden, oder wenn sie in die siedende Mischung getröpfelt werden. Sie verbinden sich in 2 Verhältnissen mit Pikrinsäure. Auf 1 Molecül der ersteren sind 4 oder 8 Molecüle der letzteren in der Verbindung enthalten.

Durch Einwirkung von Chlor wurden aus dem Steinöl mehrere Verbindungen erhalten, aber keine so rein, dass sich ihre Formel mit Sicherheit feststellen liess.

Phosphorsuperchlorid erzeugt dieselben Producte wie Chlor.

Der Verf. schliesst seine Abhandlung mit den Worten: „Ich glaube durch die vorliegende Untersuchung bewiesen zu haben, dass der Hauptbestandtheil des Steinöls von Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_n$ ausgemacht wird. Die grosse Schwierigkeit der Arbeit bestand darin, diese Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate nur so weit zu trennen, dass die Analysen und Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften Resultate lieferten, die über die richtige Formel keinen Zweifel mehr liessen." E.

Ueber einige Derivate des Petrols, eines im Steinöl vorkommenden Kohlenwasserstoffs.

Von Dr. Bussenius und Dr. Eisenstuck.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 151.)

Die Verf. benutzten zu ihrer Arbeit, die sie im Laboratorium des Prof. Limpricht ausführten, das rohe Destillat des Erdöls von Schude bei Hannover aus der Fabrik von Stackmann und Retschy. Sie reinigten es durch Destillation aus einer kupfernen Blase und erhielten ein klares, farbloses, leicht bewegliches, etwas ölartig aromatisch riechendes Liquidum, welches bei 135° zu sieden anfing und bei fortgesetzter Destillation unter regelmässigem Steigen des Thermometers Producte lieferte, deren Siedepunkt schliesslich über 250° lag. Sie unterbrachen aber jedesmal die Destillation, wenn der Siedepunkt auf 180° gestiegen war, bis sie 65 Pfd. unter 180° siedendes Oel aufgefangen hatten.

Bei nochmaliger Destillation begann es schon bei 75° zu sieden und bestand aus einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe und einem Kohlenwasserstoff, den sie Petrol nennen. Sie haben denselben nicht in reiner Form abscheiden können, erhielten aber ein krystallisirendes Nitrosubstitutionsproduct desselben durch Behandlung mit concentrirter Schwefel- und Salpetersäure.

Die gesammelten Krystalle wurden weiter gereinigt und analysirt und dafür die Formel $C_{16}H_7(NO_4)_3$ aufgestellt.

Das Trinitropetrol löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether und Benzin und kaltem Weingeist, von kochendem bedarf es 16 Theile.

Mit weingeistigem Schwefelammonium erhielten die Verf. zwei Verbindungen aus dem Trinitropetrol, von welchen die eine, welche sie Nitropetroldiamin nennen, stark ausgesprochene basische Eigenschaften besitzt. Es krystallisirt bei langsamem Erkalten einer nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung in zolllangen orangerothen klinorhombischen Prismen, die sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist lösen. Bei 210° beginnen sie zu sublimiren, bei 215° schmelzen sie und erstarren bei derselben Temperatur wieder krystallinisch. In höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle.

Mit Schwefelsäure bildet das Nitropetroldiamin

$$N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right.$$

drei Verbindungen:

$$\text{I.}\quad N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right., S_2H_2O_8$$

$$\text{II.}\quad N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right., 2S_2H_2O_8$$

$$\text{III.}\quad 2N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right., S_2H_2O_8.$$

Mit Salzsäure konnten auch mehrere Verbindungen dargestellt werden:

$$\text{I.}\quad N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right., 2HCl$$

$$\text{II.}\quad N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{array}\right., HCl.$$

Beim Erhitzen des Nitropetroldiamin's mit Jodäthyl während mehrerer Tage erhielten die Verfasser jodwasserstoffsaures Triäthylnitropetroldiamin

$$N_2\left\{\begin{array}{l}C_{16}H_7(NO_4)\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)H\end{array}\right., HJ.$$

Die freie Base konnte aus der salzsauren Lösung der Jodwasserstoffverbindung in kleinen flimmernden Schuppen gefällt werden, die durch salpetrige Säure in braune harzige Producte verwandelt wurden.

In Bezug auf die übrigen theils unvollkommen rein darstellbaren, theils noch zweifelhaften Abkömmlinge des Steinöls müssen wir des mangelnden Raumes wegen auf die Originalabhandlung verweisen.

E.

Vorläufige Mittheilung über das Verhalten des Stibäthyls gegen Sulfocyanallyl (Senföl.)

Von Dr. R. Schneider.

Berl. Acad. Ber. 1860. 52.

Aus den Untersuchungen von Hofmann ist bekannnt, dass der Harnstoff, welcher als ein Diamin von der Formel

$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{''}{C}_2O_2 \text{ }^{1)} \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$$

betrachtet werden kann, der verschiedensten Substitutionen fähig ist. Von diesen Substitutionen wird nicht nur der Wasserstoff getroffen, sondern auch das Radical Carbonyl kann durch ein entsprechendes schwefelhaltiges Radical, $\overset{''}{C}_2S_2$ vertreten werden; sogar ein Theil des Stickstoffs kann, wie schon Hofmann gezeigt hat, durch die derselben Familie angehörigen Elemente Phosphor und Arsen vertreten werden Einen so gebildeten complicirten Harnstoff erhielt Hofmann bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Sulfocyanphenyl. Die rationelle Formel dieses Körpers ist

$$NP \left\{ \begin{array}{l} (\overset{''}{C}_2S_2)_2 \\ (C_4H_5)_3 \\ C_4H_5 \,.\, C_{12}H_5 \end{array} \right.$$

Der Verf. ist nun von der Voraussetzung ausgegangen, dass das Stibäthyl auf Sulfocyanverbindungen in ähnlicher Weise, wie das Triäthylphosphin einwirken, und auch Verbindungen bilden würde, die auf den Harnstofftypus bezogen werden könnten. Dies hat sich bestätigt. Als er ein Gemisch äquivalenter Mengen von Stibäthyl und Sulfocyanallyl in zugeschmolzenen Röhren kurze Zeit einer mässigen Wasserbadwärme aussetzte, setzten sich beim Erkalten der Flüssigkeit nadelförmige seidenglänzende Krystalle ab. Diese sind etwas gelblich, durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man sie farblos. Setzt man zur alkoholischen Lösung Aether, so scheiden sie sich als ein weisses Haufwerk feiner verfilzter Nadeln ab.

Die empirische Formel dieser Verbindung ist $C_{20}H_{20}NSbS_2$, woraus sich die rationelle Formel:

---

1) H = 1, O = 8, C = 6.

$$NSb\begin{cases}\overset{''}{C_2}S_2\\(C_4H_5)_3\\C_4H_5\ .\ C_6H_5\end{cases}$$

ergiebt. Die Verbindung kann hiernach aufgefasst werden als ein Harnstoff, in dem die Hälfte des Stickstoffs durch Antimon, in dem ferner das zweiatomige Radical Carbonyl durch das entsprechende Sulfocarbonyl und in dem sämmtlicher Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, und zwar zu $^3/_4$ durch Aethyl und zu $^1/_4$ durch Allyl.

Mit demselben Recht kann man die neue Verbindung aber auch als Thiosinnamin ansehen, indem die Elemente des Ammoniaks durch die des Stibäthyls vertreten sind, wie die Vergleichung zeigt:

Thiosinnamin.	Neue Verbindung.
$N_2\begin{cases}\overset{''}{C_2}S_2\\H\ .\ C_6H_5\\H_2\end{cases}$	$NSb\begin{cases}\overset{''}{C_2}S_2\\C_4H_5\ .\ C_6H_5\\(C_4H_5)_2\end{cases}$

Wegen der Complicirtheit dieser Verbindung hat der Verf. keinen kürzeren bezeichnenden Namen dafür vorgeschlagen. Auffallend ist, dass trotz dieser complicirten Zusammensetzung die Verbindung in ihrem Aeusseren dem Harnstoff, dem einfachsten Diamin sehr ähnlich ist.

Herr Schellbach ist im Laboratorium des Verf.'s noch mit der näheren Untersuchung dieser Substanz beschäftigt. L.

Ueber die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Elaylgas.

Von A. Niemann.

(Ann. Ch. Pharm. CXIII. 288.)

Durch die dürftigen und widersprechenden Angaben der Lehrbücher über das Verhalten des Elaylgases zu Chlorschwefel veranlasst, hat A. Niemann im Laboratorium zu Göttingen neue Versuche angestellt.

Er benutzte dazu den braunen Chlorschwefel, welcher durch directe Einwirkung von Chlor auf Schwefel erhalten wird und der

nach Carius [1]) ein Gemenge ist von gelbem Halbchlo
(S_2Gl) [2]) mit dem leichtflüchtigen SGl_2. Der braune Chlorsch
fand sich in einer vollkommen trockenen Retorte, auf deren B
reinigtes und getrocknetes in mässigem Strom Elaylgas geleite
Durch ein am Hals der Retorte angebrachtes, in Wasser ta
Gasleitungsrohr wurde der Druck in der Retorte etwas erhöht
gleich den sich ebenfalls entwickelnden Gasen der Weg ange

Gleich Anfangs der Einwirkung entwickeln sich geringe Me
SH und GlH. Nach kurzer Zeit findet Erwärmung statt, d
Abkühlung bis zum Sieden steigt. Bei mässigem Gasstrom u
rem Schütteln wird alles Gas vollständig absorbirt, bis die Fl
die Farbe des reinen S_2Gl angenommen hat. Es findet dann
statt, indem kein Elaylgas mehr absorbirt wird. Das erhalten
dum hat Madeirafarbe, raucht nur wenig an der Luft und
ruch erinnert zugleich an den des S_2Gl und an den des Chlo
stoffs.

Zur Befreiung von überschüssigem Chlorschwefel wurd
gut abgekühlte Natronlauge vorsichtig eingetragen. Die sch
kalische, über dem als zähfliessende Masse abgeschiedenen
stehende Flüssigkeit zeigte einen eigenthümlichen, an Meerrett
nernden Geruch; auf ihrer Oberfläche finden sich bisweile
Oeltröpfchen.

Durch Destillation dieser Salzlösung erhält man nur
Mengen eines anfangs farblosen, sich rasch gelb färbende
Man erhält mehr davon, wenn man den noch halbflüssigen
wiederholt mit Wasser destillirt. Stets ist die Ausbeute nu
und es ist dem Verf. wahrscheinlich, dass sich das Elayl üb
nur mit dem SGl_2 verbindet; denn bei einem Versuch im Klei
Elayl auf reinen gelben S_2Gl einwirken zu lassen, trat weder
mung noch meerrettigartiger Geruch auf. Hierdurch wird di
achtung Wöhler's, dass Halbchlorschwefel durch Elaylgas ke
änderung erleide, bestätigt, während die Angabe von Despret
nach sich das Elayl mit Chlorschwefel in eine übelriechend
Flüssigkeit verwandelt, schliessen lässt, dass dieser Chemike

---

1) Ann. Ch. Pharm. CVI. 291. 2) C = 6 H = 1 Gl = 35,5,

scheinlich sehr feuchtes Elaylgas oder keine trockenen Apparate angewendet hat.

Eine absolute Reindarstellung des angeführten Körpers ist dem Verf. bis jetzt nicht gelungen, wir übergehen deshalb die angegebenen Reactionen und bemerken nur, dass bei der Darstellung des ölartigen Körpers grosse Vorsicht angewendet werden muss, weil er nach des Verf.'s Beobachtung auf der Haut Brandblasen hervorbringt, die sehr lange eitern und unter Hinterlassung starker Narben nur sehr schwer heilen.

Die von dem Verf. ausgeführte Analyse, aus der sich wegen Unreinheit keine sichere Formel ableiten lässt, gab folgenden Procentgehalt:

C	26,19
H	4,13
Cl	35,89
S	33,21
	99,42

Diese Zahlen stimmen noch am besten mit der Formel $C_4H_4ClS_2$ überein und der Verf. meint, dass sich der Körper vielleicht durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf $C_4H_5S_2$ darstellen lasse, weil er als dessen erstes Substitutionsproduct betrachtet werden könne.

E.

Einige Zinnoxydulsalze.

Von E. Lenssen.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 113.

Der Verf. hat die Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Arsensäure, Antimonsäure und Phosphorsäure dargestellt und untersucht, besonders die Verbindungen der beiden ersten Säuren, da die kräftige Einwirkung der Zinnoxydulsalze als Reductionsmittel die Möglichkeit zur Bildung der Suboxyde dieser Metalle bot.

1) Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Phosphorsäure. Beim Vermischen einer neutralen Lösung des Zinnoxyduls mit einer schwach angesäuerten Lösung erhält man unter allen Ver-

hältnissen einen voluminösen weissen Niederschlag, der schon nach kurzer Zeit feinkörnig krystallinisch wird. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist jedoch verschieden, je nachdem das Zinnsalz oder das phosphorsaure Natron vorherrscht. Im ersten Falle erhält man ein Doppelsalz des Zinnphosphats mit Zinnchlorür, im letzteren phosphorsaures Zinnoxydul.

Die Analyse dieser und der anderen Verbindungen hat der Verf. in der Art gemacht, dass er das lufttrockene Salz in Salzsäure löste, mit Salpetersäure das Zinnoxydul in Oxyd überführte, alsdann mit Ammoniak neutralisirte und mittelst Schwefelammonium in alkalische Lösung brachte, aus der die Phosphorsäure und die Arsensäure als Magnesiaverbindungen gefällt wurden. Die Antimonsäure wurde mittelst schwefligsauren Natrons vom Zinn getrennt [1]). Das Zinn wurde durch Titration mittelst Jodlösung in alkalischer Lösung, das Chlor nach längerem Kochen des Salzes mit kohlensaurem Natron und Neutralisiren mit Salpetersäure mittelst Silberlösung bestimmt.

Die Analyse ergab für das Doppelsalz:

	Berechnet		Gefunden
4SnO	265	69,70	70,00
PO_5	71	18,46	18,82
ClH	36,5	9,49	10,70
HO	9	2,35	—
	384,5	100,00	

Dies entspricht der Formel:

$$3SnO, PO_5 + SnCl + 2 \text{ aq.}$$

Beim Trocknen bei 100° verliert das Salz einen Theil seines Krystallwassers (1,4 pC.).

Für das phosphorsaure Zinnoxydul fand der Verf.:

	Berechnet		Gefunden
5SnO	335	65,30	65,30
$2PO_5$	142	27,66	27,68
4HO	36	7,04	—
	513	100,00	

1) Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass aus einer Lösung in Schwefelammonium die Arsensäure durch Magnesia ausgefällt wird, die Antimonsäure dagegen nicht, eine Eigenschaft, die sich vielleicht zur Trennung beider Metalle benutzen lässt.

entsprechend der Formel:

$$3SnO, PO_5 + \left.\begin{matrix}2SnO\\HO\end{matrix}\right\} PO_5 + 3\text{ aq.}$$

2) **Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Arsensäure.** Versetzt man eine essigsaure Lösung von arseniksaurem Kali mit Zinnchlorür, so entstehen Verbindungen der Arsensäure, die denen der Phosphorsäure ganz analog sind. Das Doppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss plötzlich unter Ausstossung weisser Dämpfe und Bildung eines Arsenspiegels an den Wänden des Gefässes. An der Luft erhitzt, zersetzt sie sich unter Verbreitung starken Arsengeruches. Die Gegenwart von Arsensuboxyd war nicht nachzuweisen. Das arsensaure Zinnoxydul verwandelt sich beim Erhitzen unter Erglühen in AsO_3 und $2SnO_2$, wobei sich eine Spur Arsen als Spiegel absetzt.

3) **Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Antimonsäure.** Antimonsaures Kali in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Zinnsalz gegossen, giebt einen flockig weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $2SnO, SbO_5$, ein leicht zersetzliches Salz, welches in salzsaurer Lösung vollständig in zinnsaures Antimonoxyd übergeht. L.

Verhalten des Zinnoxyduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung.

Von E. Lenssen.

J. pr. Chem. LXXIX. 90.

Bekanntlich giebt die Lösung des Zinnchlorürs mit Weinsteinsäure versetzt sowohl mit Aetznatron als auch mit kohlensaurem Natron eine klare alkalische Zinnoxydullösung. Die ätzende alkalische Lösung ist eines der stärksten Reductionsmittel auf nassem Wege, sie schlägt aus den meisten Metalllösungen die Metalle nieder, während die Lösung in kohlensaurem Natron meist die Suboxyde niederschlägt. Der Verf. hat sich nun besonders mit dem Verhalten dieser letzteren Lösung gegen eine kohlensaure alkalische Kupferoxydlösung beschäftigt. Man erhält beim Zusammenbringen dieser Lösungen un-

ter jedem Verhältniss einen gelbrothen Niederschlag, der stets Kupferoxydul mit mehr oder weniger Zinnoxydul und Zinnoxyd verbunden enthält. Man kann so alles Kupfer vollständig als Kupferoxydul ausfällen, doch lässt sich diese Abscheidung nicht zu einer titrimetrischen Bestimmungsmethode des Kupfers benutzen, da dem Niederschlag wechselnde Mengen von Zinnoxydul beigemischt sind.

Verschieden hiervon ist das Verhalten zweier ätzend-alkalischen Lösungen. Bringt man Kupferoxydlösung im Ueberschuss mit der Zinnoxydullösung zusammen, so schlägt sich nach und nach Cu_2O verbunden mit Zinnsäure nieder. Wendet man dagegen die Zinnoxydullösung im Ueberschuss an, so verschwindet die blaue Farbe der Kupferoxydlösung rasch, und man erhält eine schwach gelblich gefärbte Lösung, aus der sich nach und nach Kupferoxydul abscheidet. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich ein feinzertheiltes schwarzes Pulver ab, eine der von H. Rose[1]) beschriebenen Eisensilberverbindung analoge Kupferzinnverbindung:

$$Cu_2O + 2SnO + Sn_2O_3 + 5 \text{ aq.}$$
$$Ag_2O + 2FeO + Fe_2O_3.$$

	Berechnet		Gefunden	
2Cu	63,4	16,16	17,22	16,89
4Sn	236,0	60,14	58,82	58,64
6O	48,0	12,23	—	—
5HO	45,0	14,47	11,89	—
	392,4	100,00		

Bei 100° getrocknet, verliert die Verbindung 2 Aeq. Wasser. Nach dem Verf. kann man die Verbindung auch als:

$$Cu_2O + 3SnO + SnO_2 + 5 \text{ aq. betrachten.}$$

Beim Versetzen von verdünnter kochender ätzend alkalischer Zinnoxydullösung mit einer geringen Menge Kupferoxydlösung erhielt der Verf. einen schwarzen flockigen Niederschlag, während die Wände des Gefässes sich mit einem goldfarbigen metallisch glänzenden Ueberzug bezogen.

Der Niederschlag verschiedener Darstellungen hatte keine con-

---

1) Berl. Acad. Ber. 1857. 287. — J. pr. Chem. LXXI. 403.

nte Zusammensetzung und meint der Verfasser, es seien Le-
ungen von Kupfer und Zinn auf nassem Wege, gemengt mit kleinen
ngen von Cu_2O und SnO. L.

---

lectrolyse von bernsteinsauren und milchsauren Salzen.

Kolbe (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 244) hat die Beobachtung ge-
cht, dass ein Strom von vier Bunsen'schen Elementen durch eine
ättigte wässrige Lösung von bernsteinsaurem Natron mit Anwen-
g von Platinplatten als Electroden geleitet am Pole statt Sauer-
f ein Gemenge von Kohlensäure mit einem brennbaren Gase aus-
eidet, welches sich bei der eudiometrischen Analyse und durch
e sonstigen Eigenschaften als reines Methyloxyd erwies.

Wird auf gleiche Weise eine gesättigte wässrige Lösung von
chsaurem Kali behandelt, so zerfällt die Milchsäure wie durch an-
e Oxydationsmittel in Kohlensäure und Aldehyd. E.

Darstellung der Milchsäure.

Nach Lautemann (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 242) erhält man
ne Milchsäure viel leichter, wenn man mit Beibehaltung der von
nsch empfohlenen Mengen von Zucker, Weinsäure, Milch und
se statt der Schlämmkreide die äquivalente Menge Zinkoxyd
ufliches Zinkweiss) anwendet und der Mischung $^1/_3$ mehr Wasser
ügt als Bensch vorschreibt. Die Temperatur muss möglichst
stant 40° bis 50° C. betragen und die Mischung häufig umgerührt
rden.

Die Gährung verläuft dann eben so rasch wie mit kohlensaurem
lk; nach 8 bis 10 Tagen sind die Wände des Gährgefässes mit
weren weissen Krystallkrusten von milchsaurem Zink bekleidet und
süsse Geschmack ist vollständig verschwunden.

Man bringt jetzt den ganzen Inhalt des Gefässes in einen kupfer-
Kessel, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch einen Spitzbeutel.
Filtrat wird gleich weiter eingedampft, nochmals heiss filtrirt

und zur Krystallisation hingestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren des reichlich ausgeschiedenen milchsauren Zinks erhält man es blendend weiss und hinreichend rein zur Darstellung chemisch-reiner Milchsäure.

Zu diesem Zweck löst man es in siedendem Wasser, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat von Schwefelzink im Wasserbad ein. Bei einer gewissen Concentration gesteht die Flüssigkeit zu einer breiigen Masse von ausgeschiedenem Mannit. Zur Entfernung desselben löst man wieder in der geringsten Menge Wasser und schüttelt mit einer hinreichenden Menge Aether. Dieser nimmt nur die Milchsäure auf, welche nach dem Verdunsten desselben rein zurückbleibt. Wenn man das breiige Gemenge von Mannit und Milchsäure direct mit Aether behandelt, so nimmt dieser auch Mannit auf und die Milchsäure wird nicht rein erhalten. E.

Darstellung von Jodäthyl.

Nach Lautemann's Versuchen (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 241) ist die folgende Methode zur Darstellung von Jodäthyl am kürzesten und ergiebigsten:

Man übergiesst in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Grm. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten oder 95 grädigen Alkohols, taucht die Retorte in kaltes Wasser und bringt nach und nach durch den Tubulus kleine, zuvor in Alkohol abgewaschene Stückchen Phosphor ein. Da die ersten Stückchen eine sehr heftige Reaction bewirken, so müssen diese gerade besonders klein sein. Sind nach und nach einige Gramme Phosphor eingetragen, so erfolgt auf weiteren Zusatz nur noch geringe Wärmeentwicklung, so dass man den Rest, im Ganzen etwa 50 Grm. ziemlich rasch einbringen kann.

Ist dies geschehen, so verbindet man die Retorte sogleich mit einem Kühlapparat und destillirt über freiem Feuer so lange, bis das Destillat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Das gesammte Destillat wird nun zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser geschüttelt, das ausgeschiedene, Jodäthyl mit Chlorcalium getrocknet und

rt. Auf diese Weise wurden von 500 Grm. Jod bei verschie-
Versuchen 562 bis 574 Grm. Jodäthyl erhalten, der Rechnung
itten 614 Grm. gewonnen werden müssen. Die Ausbeute be-
mnach 91 — 93 Procent. Die Mengen 50 Grm. Phosphor
0 Grm. Jod entsprechen ungefähr dem Altomverhältniss 1 : 3.
braunen Rückstand der Retorte konnte durch rauchende Sal-
ire kein Jod mehr entdeckt werden. E.

Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure.

autemann (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 240) hat wasserfreie Phosphor-
f geschmolzenes feingepulvertes Chlornatrium einwirken lassen und Phos-
hlorid erhalten [1]).

i dieser Gelegenheit hat er die Beobachtung gemacht, dass die was-
Phosphorsäure nicht wie Davy angegeben hat, erst in der Nähe der-
hitze, sondern schon beim Erhitzen mit einer gewöhnlichen Spiritus-
einem Reagensröhrchen vollständig sublimirt, mit Ausnahme des kleinen
welcher mit den Bestandtheilen des Glases in Verbindung geht. E.

---

r die Zusammensetzung der Haut des Seidenwurms.

Von E. Péligot.

s de Chim. et de Phys. III. Série, Tom. LVIII. (Januar 60).

ie Eigenschaften des Chitin's, welche von denen der Proteïn-
ungen so sehr abweichen, veranlassten den Verfasser schon
hreren Jahren zahlreiche Versuche anzustellen, um aus der
s Seidenwurms die Cellulose abzuscheiden, welche nicht nur
prung und das Aussehen, sondern auch der Widerstand, den
sektenhüllen den chemischen Agentien entgegensetzen, und so-
Zusammensetzung darin vermuthen liessen. Mit Hilfe des

---

1) ne Zweifel nach der Gleichung $2PO_5 + 3NaCl = PO_2Cl_3 + PO_8Na_3$, vorauszusehen war, vergl. Gerhardt (Liebig und Kopp's Jahresb. 396), und Becketoff (Ann. Pharm. CIX. 256). E.

Schweitzer'schen Reagens, des Ammoniakkupferoxyds, gelang es kürzlich dem Verfasser, die Cellulose von dem Chitin zu trennen. Die abgeschiedene Holzfaser gab unter dem Mikroskope, durch Einwirkung von Jod und Schwefelsäure, die für reine Cellulose charakteristische blaue Färbung.

Die Hornhaut, welche einen Theil der Hummerschale bildet, und worin ebenfalls Chitin vorkommt, wurde derselben Prüfung unterworfen und schien Cellulose zu enthalten.

Das Chitin wäre demnach kein besonderes Prinzip, sondern ein Gemenge oder eine Verbindung zweier organischer Substanzen, von denen die eine, die Cellulose, keinen Stickstoff enthält. Die andere, stickstoffhaltige, würde der Classe der Eiweiss- oder Proteïnverbindungen angehören, worin bekanntlich 50 bis 53 Procent Kohlenstoff, 6,5 bis 7 Procent Wasserstoff und 16 bis 18 Procent Stickstoff vorkommen. Ein Gemenge von 2 Theilen Proteïn und 1 Theile Cellulose entspricht der Zusammensetzung, welche der Verf. der Haut der Seidenwürmer anweist.

Als Stütze dieser Anschauungsweise erwähnt noch derselbe die neulich durch Berthelot bewirkte Umwandlung des Chitins in Traubenzucker. S.

Analyse der Schuppen vom Gürtelthier.

Prof. W. Wicke (Ann. Ch. Pharm CXIII. 251) hat bei der Analyse der Schuppen des Gürtelthiers (*Dasypus sexcinctus*) folgende Resultate erhalten.

Das Gewicht einer einzelnen Schuppe im trocknen Zustand beträgt 0.15 Grm. Der Aschengehalt der völlig trocknen Schuppen beträgt 57 Proc. Mit Wasser anhaltend gekocht, liefern sie Leim.

Die Asche hat folgende Zusammensetzung:

Phosphors. Kalk	85,326
„ Magnesia	1,187
Kohlensaur. Kalk	11,749
Schwefelsaur. „	0,376
Kieselsäure	0,288
Eisenoxyd	0,648
Chlorkalium	0,562
	100,136

Fluor konnte nicht nachgewiesen werden. Die Analyse der Schwanz-
belknochen hat folgende Resultate geliefert:

57,025 Proc. Asche

folgender Zusammensetzung:

Phosphorsaurer Kalk	87,561
„ Magnesia	2,181
Kohlensaurer Kalk	10,359
Eisenoxyd	0,288
	100,389

E.

ſeln zur Zurückführung der specifischen Gewichte fester Körper auf $17^1/_2{}^0$ Celsius nach Stampfer berechnet.

Vom Grafen F. G. Schaffgotsch.

Pogg. Ann. CIX. 544.

Wir theilen die vom Verf. berechnete Tafel unseren Lesern
lständig mit, da man häufig in den Fall kommt, derartige Reduc-
ıen ausführen zu müssen.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,04	1,03	1.02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
0,94	0,93	0,92	0,91	0,90	0,89	0,88	0,87	0,86	0,84
0,83	0,82	0,81	0,80	0,78	0,77	0,76	0,75	0,74	0,72
0,71	0,70	0,68	0,67	0,66	0.64	0.63	0,61	0,60	0,59
0,57	0,56	0,54	0,53	0,51	0,50	0,48	0,47	0,45	0,44
0.42	0,41	0,39	0,38	0,36	0,34	0,33	0,31	0,30	0,28
0,26	0,25	0,23	0,21	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13	0,11
0,09	0,07	0,05	0,04	0,02		0,02	0,04	0,05	0,07
0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47
0.49	0,51	0,53	0.56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,67	0,69
0,71	0,73	0,75	0,78	0,80	0,82	0,84	0,87	0,89	0,91
0,93	0,96	0,98	1,01	1,03	1,05	1.08	1,10	1,12	1,15
1,17	1,20	1,22	1,25	1,27	1,30	1,32	1,34	1,37	1,39
1,42	1,44	1,47	1,50	1,52	1,55	1,57	1,60	1,62	1,65
1,67									

Die Zahlen der ersten senkrechten Reihe bezeichnen Grade nach
sius, die Zahlen über den Columnen bezeichnen Zehntel eines Grads.

Die in Reihen geordneten Zahlen geben an, um wieviel Tausendtheile ihrer selbst ein zwischen 10 und $17^1/_2{}^0$ gefundenes specifisches Gewicht zu erhöhen und ein zwischen $17^1/_2{}^0$ und 25^0 gefundenes zu erniedrigen ist, damit es für $17^1/_2{}^0$ gelte.

Es sei z. B. für Magnesium bei $10^0,1$, gefunden 1,735, so ist nach der Tafel das spec. Gewicht bei $17^1/_2{}^0$ gleich:

$$1,735 + 0,0017 \times 1.03 = 1,735 + 0,002 = 1,737. -$$

Aus 21,432, gefunden für Platin bei $24^0,9$ findet man das spec. Gewicht desselben für $17^1/_2{}^0$ gleich:

$$21,432 - 0,0214 \times 1,65 = 21,432 - 0,035 = 21,387.$$

Es versteht sich von selbst, dass man diese Tafel auch zur Reducirung des spec. Gewichtes auf jede andere Temperatur zwischen 10^0 und 25^0 benutzen kann. L.

Untersuchungen über den Tabak.

Schloesing (Compt. rend. März 1860) hat über die Fähigkeit, der verschiedenen Tabake eine gewisse Zeit, nach einem jeden Zug des Rauchers das Feuer zu halten, Versuche angestellt.

Die Pflanzenaschen enthalten bekanntlich Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, als Salze von Kali, Natron, Kalk, ferner Kieselerde im freien und gebundenen Zustand etc. Mit Wasser erhält man daraus, nachdem man den kaustischen Kalk in Carbonat übergeführt hat, eine Lösung, welche ausser alkalinischen Sulfaten und Chlorüren sehr oft Silicate und Carbonate von Kali und Natron enthält.

In solchem Falle reichte Schwefelsäure und Salzsäure nicht hin, alles Alkali zu binden.

Die Asche eines feuerhaltenden Tabaks befindet sich immer in diesem Falle, der lösliche Theil derselben enthält immer Kalicarbonat, Natron kommt nicht im Tabak vor und im allgemeinen ist ein Tabak um so feuerhaltender, je stärker alkalisch seine Asche ist.

Die Asche eines nicht feuerhaltenden Tabaks giebt kein Kalicarbonat an Wasser ab. Sehr häufig findet man darin Kalk und nur eine zur Sättigung von Schwefelsäure und Salzsäure hinreichende Menge

Kali. Die nicht feuerhaltenden Tabake werden feuerhaltend, wenn man ihnen das Kalisalz einer organischen Säure (Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Weinsäure etc.) einverleibt und zwar in solcher Menge, dass in der Asche das Kali gegen Schwefelsäure und Salzsäure in Ueberschuss bleibt.

Ein feuerhaltender Tabak wird nicht-feuerhaltend, wenn man ihm ein Kalk-, Magnesia- oder Ammoniaksalz in solcher Menge zusetzt, dass das Kali in der Asche gegen die Mineralsäure nicht mehr im Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte meinen, die Nitrate seien die Hauptursache des Feuerhaltens der Tabaksblätter; es ist kein Zweifel, dass die Nitrate dazu beitragen, aber ihre Wirkung ist secundär, indem sie die Bildung von Carbonaten veranlassen. Andererseits geht aus des Verf.'s Untersuchungen [1]) hervor, dass die feuerhaltendsten Tabake am wenigsten Nitrate und die wenigst feuerhaltenden grössere Mengen davon enthielten.

Der Verf. einverleibt dem Tabak irgend ein organischsaures Salz auf folgende Weise: Er taucht die Tabaksblätter einen Augenblick in eine Lösung des betreffenden Salzes, schwingt sie aus und überlässt sie 24 Stunden in einem verschlossenen Gefässe sich selbst. Wenn sie dann an freier Luft getrocknet sind, so zeigt sich ihr äusseres Ansehen durch diese Behandlung nicht verändert.

Bildung der Uebermangansäure durch unterchlorige Säure.

Von W. Reinige.

Arch. Pharm. CLI. 145.

Der Verf. hat bei Fällung des MnO_2 aus MnCl mittelst Javellischer Lauge, als er die Flüssigkeit aufkochte, um das Absetzen des Niederschlages zu beschleunigen, eine intensiv rothe Flüssigkeit erhalten, die sich als Mn_2O_7 haltig erwies.

Versuche, die er darauf anstellte, zeigten, dass sich aus jeder Mangansalzlösung, ja selbst aus Braunstein; beim Kochen mit einem

---

1) Ann. Chim. et Phys. LV.

Ueberschuss eines unterchlorigsauren Salzes Uebermangansäure bildet, vorausgesetzt, dass die Lösung etwas sauer ist, und dass keine organische Substanz zugegen ist.

Ausser zur Darstellung der Uebermangansäure empfiehlt er dieses Verhalten noch als empfindliche Reaction auf Mangan, wegen der intensiven Farbe der Uebermangansäure 1 Gran MnCl in 76 Unzen Wasser gelöst, zeigte die Reaction noch deutlich, in einer Mischung von Manganoxydul und Eisenoxyd, in der man ersteres vor dem Löthrohr durch Schmelzen mit Soda nicht mehr nachweisen kann, lässt es sich auf diese Weise noch deutlich nachweisen. L.

Zur chemischen Technik.

Wasserbäder mit constantem Niveau.

Mitth. von W. Dittmar.

Das zum Aufsetzen der Schale bestimmte Blechgefäss steht durch das gebogene Kupfer- oder Zinnrohr b (Fig. 1) mit dem Trichter c in Verbindung, der sich unter dem Hahne einer Wasserleitung befindet. Der letztere wird so gestellt, dass selbst beim heftigsten Kochen des in a befindlichen Wassers doch noch ein Strahl aus dem kleinen Nebenrohr an c abläuft.


Fig. 1.



Der Apparat braucht nirgends hart gelöthet zu sein, wesentlich ist es aber, dass der Dampf ungehindert (durch das Rohr am oberen Theil von a) entweichen kann, und dass das Rohr b in der durch die Fig. 1 angedeuteten Weise gebogen ist.

Solche Wasserbäder haben sich bei jetzt 9monatlichem Gebrauche vollkommen bewährt, obgleich sie sehr oft Tag und Nacht unbeaufsichtigt blieben. Besonders practisch zeigte sich der Nachfüll-

trichter bei den zum Trocknen der Filter dienenden doppelwandigen Bädern. Wenn derartige Apparate Tage lang im Gange sind, so ist der massenhaft entweichende Wasserdampf etwas Lästiges. Ich beabsichtige daher, künftig den Trichter c durch die Fig. 2 dargestellte und ohne Beschreibung verständliche Vorrichtung zu ersetzen. — a Wasserbad, d Füllrohr, e Dampfrohr, f Wassergefäss, g Abflussrohr.

Fig. 2.

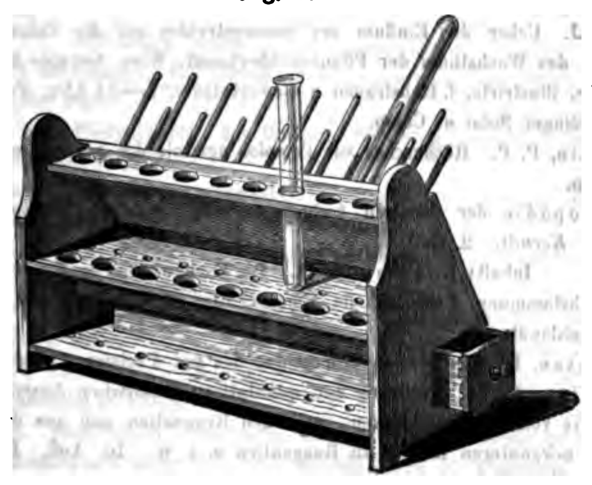


Das Princip dieser Apparate liesse sich gewiss mit Vortheil bei den sogenannten Beindorf'schen Dampfbädern in Anwendung bringen. Dieselben könnten mit Leichtigkeit so eingerichtet werden, dass immer nur vorgewärmtes Wasser in den Kessel zurückflösse.

Reagensgläsergestell.

Die nachfolgende Zeichnung ist die Form eines Reagensgläser-

Fig. 3.



gestelles, dessen ich mich schon seit etwa 10 Jahren bedient habe. Da dasselbe vor den fast noch allgemein gebräuchlichen einige Vorzüge hat, ganz besonders aber weil dasselbe auch von Bunsen für practisch befunden und in seinem Laboratorium eingeführt wurde, so hielt ich es für nicht ungeeignet, unsere Leser damit bekannt zu machen. E.

Bibliographie.

Amail, V. Manuel des alliages d'or et d'argent etc. Paris, Michels-Carré. 4 Fr. 50 c.

Arago, F. Oeuvres complètes, publiées par *J. A. Barral*. Tome XI. Mémoires scientifiques. Tome II. Leipzig, T. O. Weigel. 2 Rthlr.

— — Sämmtliche Werke. Herausgegeben von *W. G. Hankel*. Bd. 8. Leipzig, T. O. Weigel. 1⅚ Rthlr.

Bär, W. Die Chemie des praktischen Lebens. 17. u. 18. Lfrg. Leipzig. O. Wiegand. à ¼ Rthlr.

Berjot, M. Chimie appliquée. Formule d'un liquide propre à amalgamer par une simple immersion les zincs des piles électriques Caen, Poisson.

Böhm, J. Ueber den Einfluss der Sonnenstrahlen auf die Chlorophyllbildung und das Wachsthum der Pflanzen überhaupt. Wien, Gerolds Sohn. 4 Ngr.

Chemie, illustrirte, f. Hausfrauen u. Gewerbsleute. 7.—14. Lfrg. Frankfurt a./M. Meidinger Sohn u. Comp. à 8 Ngr.

Deherain, P. P. Recherches sur l'emploi agricole des phosphates. Paris, A. Goin.

Encyclopädie der chemisch-technischen Wissenschaften, herausgegeben von *Th. Kerndt*. 2. Heft.

Inhalt: Lachmann, A. Die Farbewaaren in Beziehung auf ihre Abstammung, Bestandtheile, Eigenschaften u. s. w. Leipzig, Gebhardt u. Reislandt. 1 Rthlr.

Fergusson, E. Combustion économique des gaz d'eclairage. Mulhouse, Baret.

Fresenius, C. R. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien u. s. w. 10. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1⅚ Rthlr.

rëling, Th. Illustrirte Gewerbe-Chemie oder die Chemie in ihren Beziehungen zur allgemeinen Kunst oder Gewerbethätigkeit. 6. u. 7. Lfrg. Göttingen, Vandenhoek u. Rupprecht. à $^1/_3$ Rthlr.

lénard, A et Guillermond, A. Quinimetrie, ou Nouvelle méthode de dosage de la quinine dans les quinquinas. Lyon, Savy.

melin, L. Handbuch der Chemie, bearbeitet u. herausgegeben von *K. Kraut.* 4. Aufl. 53. u. 54. Lfrg. Heidelberg, K. Winter. à 16 Ngr.

— Handbuch der organischen Chemie. Bearbeitet und herausgeg. von *K. Kraut.* 4. Aufl. 81. u. 82. Lfrg. Heidelberg, K. Winter. à 16 Ngr.

orup-Besanez, E. F. v. Lehrbuch der Chemie für den Unterricht auf Universitäten und mit Berücksichtigung des Standpunktes studirender Mediciner. 2. Bd. organische Chemie. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $2^2/_3$ Rthlr.

andwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie; bearbeitet in Verbindung mit mehreren Gelehrten u. redigirt von *H. von Fehling* u. *H. Kolbe.* 7. Bd. 3.—5. Lfrg. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à $^2/_3$ Rthlr.

artmann, C. Berg- u. Hüttenmännischer Atlas. 4. Lfrg. Weimar, Voigt. $1^1/_4$ Rthlr.

enkel, J. B. Repetitorium der Phytochemie und pharmaceutischen Botanik f. Studirende der Medicin u. Pharmacie. Leipzig, O. Wiegand. $^1/_3$ Rthlr.

auer, A. Chemische Analysen einiger Mineralwässer. 1. u. 2. Lfrg. Wien, Gerold's Sohn. à $^1/_6$ Rthlr.

rieg, L. Theorie u. praktische Anwendung von Anilin in der Färberei und Druckerei, nebst Bemerkungen über die Anilin-Surrogate. Berlin, Springer's Verlag. $^2/_3$ Rthlr.

uhlmann, Fr. Instruction pratique sur l'application des silicates alcalins solubles au durcissement des pierres, à la peinture, à l'impression et aux apprêts. Lille, Danel.

aureat, A. Die Photographie. Ins Deutsche übertragen von *C. H. Schmidt.* 4. Aufl. Weimar, Voigt. $^1/_2$ Rthlr.

efort, J. Analyse chimique des eaux minérales de *Rouzat, Gimeaux* et *Saint-Myron (Puy-de-Dôme).* Paris, Germer Baillière.

e Maout, E. Notions élementaires des sciences physiques à l'usage des gens du monde. Paris, Paul Dupont.

imprichts, H. Lehrbuch der organischen Chemie. 1. Abthlg. Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. 2 Rthlr. 12 Ngr.

olon, M. de Agriculture. Fertilisation du sol par le phosphate de chaux. Paris, Panckoucke et Comp.

uspratt, Sh. Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearbeitet von *F. Stohmann.* 3. Bd. 12. Lfrg. Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. 12 Ngr.

Naturwissenschaften, die gesammten. Für das Verständniss weiterer Kreise und auf wissenschaftlichen Grundlagen bearbeitet von *Dippel*, *Gottlieb*, *Koppe* u. s. w. 2. Aufl. 1. Bd. 2. Abth. Essen, Bädeker. 1 Rthlr.

Notizen, naturhistorische und chemisch-technische, nach den neusten Erfahrungen zur Nutzanwendung für Gewerbe, Fabrikwesen und Landwirthschaft. 12. Sammlung. Berlin, Expedition der medicinischen Centralzeitung. 1 Rthlr.

Ossian Henry père. De l'eau minérale naturelle jodobromuré calcaire de *Saxon* en Valais (Suisse) et de la roche dolomitique, qui lui donne naissance. Paris, Tunot et Comp.

Plattner, C. F. Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Nach dem hinterlassenen Manuscript herausgegeben und vervollständigt von *Th. Richter*. 1. Bd. 2. Lfrg. Freiberg, Engelhardt. 1 Rthlr.

Pierre, J. J. Observation sur le plâtrage et le sulfatage des fumières et sur la desinfection des vidanges au moyen d'agents chimiques. Paris, Goin.

Pohl, J. J. Chemische Analyse der Heilquelle und der Amazonenquelle des Kaiserbades zu Ofen in Ungarn. Wien, Gerold's Sohn. 6 Ngr.

Postel, E. Kleine Chemie, insbesondere für Seminaristen, sowie für angehende Landwirthe u. Gewerbetreibende bearbeitet. Langensalza, Schulbuchhandlung des thüringischen Lehrervereins. 9 Ngr.

Schiel, J. Anleitung zur organischen Analyse u. Gasanalyse. Erlangen, F. Enke. $1^1/_3$ Rthlr.

Schödler, F. Das Buch der Natur. 11. Aufl. 1. Thl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1 Rthlr.

Schulze, F. Lehrbuch der Chemie für Landwirthe. Leipzig, Baumgärtner. 1 Rthlr. 18 Ngr.

Seeligmann, Th. Essai chimique sur les eaux potables approprié aux eaux de la ville de Lyon. Lyon, Lavy.

Stöckhardt, J. A. Die Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. 11. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 2 Rthlr.

Tschermak, G. Untersuchungen über das Volumengesetz flüssiger chemischer Verbindungen. Wien, Gerold's Sohn. 8 Ngr.

Violette, H. Nouvelles manipulations chimiques simplifiées ou Laboratoire économique de l'étudiant. Ouvrage contenant la description d'appareils simples et nouveaux, suivie d'un cours de chimie pratique à l'aide des instruments. 3. édit. Paris, Lacroix et Baudry.

Will, H. Guide d'analyse chimique et tableaux d'analyse qualitative. Traduit par *J. Risler*. 2. édit. Mulhouse, Risler, Paris, Labé.

Zimmermann, W. F. A. Chemie für Laien. 35.—38. Lfrg. Berlin, Hempel. à $^1/_6$ Rthlr.

ngen zu den Bemerkungen von Dr. R. Weber über tellung und Untersuchung des sogenannten sauren phosphorsauren Kalks [1]).

Von Dr. Emil Erlenmeyer.

hdem Dr. Weber über das Material, welches zur Darstel-ı, wie er sagt „irrthümlicher Weise saurer phosphorsaurer annten Präparats", welches auch unter dem Namen Super-als Düngemittel in den Handel gebracht wird, einige Worte chickt hat, sagt er: „In der Hauptsache muss bei der Zer-er Knochenkohle durch Säure die Trennung der Phosphor-ı der Kalkerde so vollständig als möglich stattfinden, um ten Theil der in der Knochenkohle enthaltenen Phosphor-ch Wasser extrahirbar zu machen."

iter fügt er hinzu: „das bereitete Düngepräparat führt mit nrechte den Namen saurer phosphorsaurer Kalk und macht s Ansprüche auf eine bestimmte und constante Zusammen-lieser Verbindung, sondern besteht hauptsächlich aus einem Zusammensetzung wechselnden Gemenge von Gyps, salzsau-:, Kohle, unzersetztem phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, verbundener Phosphorsäure und Wasser, abgesehen von den ihnten übrigen Bestandtheilen [2]), die von einigen Fabriken werden."

auf folgend, giebt der Verf. an, wie man sich überzeugt, ob rat freie Schwefelsäure oder freie Salzsäure enthält und ob bei der Bereitung Salzsäure in Anwendung gebracht wurde dann weiter fort:

---

g. Ann. CIX. 505.

moniakverbindungen, salpetersaure Salze, Gyps und Stickstoffhaltige nische Ueberreste."

„Bei der Behandlung des phosphorsauren Kalks mit Salzsäure hat man es bis jetzt unentschieden gelassen, ob die Wirkung der Salzsäure als einfaches Lösungsmittel zu betrachten sei, d. h. ob phosphorsaurer Kalk ohne Zersetzung in der Salzsäure gelöst sei oder ob hierbei salzsaure Kalkerde und freie Phosphorsäure sich bilde[1]). Dass das letztere der Fall ist, lässt sich auf folgende Weise beweisen. Setzt man zu phosphorsaurem Kalk (Knochenasche) eine zur Zersetzung unzureichende Menge Salzsäure, so dass sie von der Kalkerde vollständig abgesättigt wird, verdünnt mit einer sehr geringen Menge Wasser und lässt das Ganze kurze Zeit stehen, so erhält man keine Salmiaknebel, wenn man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, es hat sich also salzsaurer Kalk gebildet und freie Phosphorsäure ist in der Lösung enthalten."

Der Verfasser hat viele, von verschiedenen Orten bezogene Sorten von „sogenanntem" saurem phosphorsaurem Kalk untersucht, aber fast in den meisten eine sehr grosse Menge unzersetzten phosphorsauren Kalk gefunden.

Er meint, man sei bei der Bereitung des Düngepräparats von der Ansicht ausgegangen, dass der phosphorsaure Kalk bei seiner Zersetzung durch Schwefelsäure nur soviel von derselben gebrauche, dass die Hälfte der darin enthaltenen Kalkerde in Gyps verwandelt werde, während die abgeschiedene Phosphorsäure mit der anderen unzersetzten Hälfte phosphorsauren Kalks sauren phosphorsauren Kalk[2]) bilde und auf diese Weise leicht in Wasser löslich sei. Dies sei aber nicht der Fall. Die frei werdende Phosphorsäure wirke zwar etwas lösend auf unzersetzten phosphorsauren Kalk, aber diese Einwirkung sei selbst bei Kochhitze so gering, dass nur ein sehr kleiner Theil dadurch in Lösung komme. Wasser ziehe aus dem Düngepräparat Phosphorsäure aus, ohne dass diese in einem, nur einigermas-

1) Vergl. N. Jahrb. Pharm. VII. 225.

2) Dies wäre ein saurer phosphorsaurer Kalk, der bis jetzt nicht dargestellt wurde, aber wohl auch nicht existiren wird. $\left\{ \begin{matrix} (CaO)_3 \\ (SO3)_3 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (CaO)_3, 2PO_5 \\ (HO)_3 \end{matrix} \right\}$ Es ist mir auch nicht bekannt, dass Jemand diese Ansicht öffentlich ausgesprochen hat.

ımtenden Grade lösend auf den unzersetzten phosphorsauren
rke.
handelt man Knochenasche oder Knochenkohle mit Schwefel-
ler auch mit beiden Säuren zusammen in einem Verhältniss,
lurch nicht die ganze Menge des phosphorsauren Kalks zer-
den kann), so ist, wie sich der Verf. ausdrückt, die dabei frei
e Phosphorsäure in einem Zustande der Verdünnung, dass sie
ler nur in einem ganz geringen Grade lösend auf den unzer-
Theil des phosphorsauren Kalks wirken kann. Den sicheren
dass bei der Zersetzung des phosphorsauren Kalks kein sau-
sphorsaurer Kalk gebildet wird, liefert nach des Verf.'s Ansicht
ende Versuch: „Es wurden Knochenasche mit 48 Proc. Schwe-
von 1,85 spec. Gew. und der erforderlichen Menge [1]) Was-
Stunden hindurch gekocht unter beständiger Erneuerung des
ıften Wassers. Die angewandte Menge Schwefelsäure beträgt
r die Hälfte der zur vollständigen Zersetzung der phosphorsau-
kerde erforderlichen. Nach dem Erkalten wurde das Ganze
ohol zur Abscheidung des Gypses versetzt, nach 24 Stunden
ssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewa-
In der Lösung waren 2,20 Proc. Kalkerde gegen 20,52 Proc.
orsäure vom angewandten Gewichte der Knochenasche enthal-
so nur 1 Theil Kalkerde gegen 9,33 Theile Phosphorsäure."
ie „Bemerkungen" des Verf.'s haben, wie man aus dem bisher
eilten schon ersieht, hauptsächlich den Zweck, zu beweisen, dass
ennung saurer phosphorsaurer Kalk für das in Rede stehende
räparat desshalb eine irrthümliche ist, weil es nicht sauren
rsauren Kalk, sondern freie Phosphorsäure enthalte. Abge-
avon, dass es ganz irrelevant ist, ob eine Handelswaare einen
gen wissenschaftlichen Namen führt oder nicht, so hat
n Dingen der Verf. ganz ausser Acht gelassen, dass das frag-
äparat nicht als Lösung, zumal nicht als alkoholische, sondern
knen Zustand verkauft wird. Nach seiner Ansicht ist es ein
ge von freier Phosphorsäure mit neutralem phosphorsaurem
$PO_5 3CaO$), also der Name phosphorsaurer Kalk für den Land-

---

[1]) viel beträgt die erforderliche Menge?

wirth, der das Präparat anwendet, ganz bezeichnend. Der Verf. hat, wie es scheint, über den fraglichen Gegenstand weiter keine Literaturkenntniss, als die wenigen Sätze aus Berzelius Lehrbuch, die er überdies noch unrichtig auffasst. A. Crum[1]) hat über die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in verschiedenen Säuren Untersuchungen angestellt, aus welchen er den Schluss ziehen zu müssen glaubt, dass dem neutralen phosphorsauren Kalk zwei Drittel seines Kalks entzogen werden und saurer phosphorsaurer Kalk in Lösung gehe.

Ausserdem habe ich [2]) über die Löslichkeit des sauren phosphorsauren Kalks Untersuchungen gemacht, welche ergeben haben, dass reiner saurer phosphorsaurer Kalk in Wasser nicht so vollständig löslich ist, wie dies frühere Angaben erwarten liessen, sondern dass eine Zersetzung desselben nach folgender Gleichung stattfindet:

$$\text{I.}\quad 8\left(\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right\}PO_5\Big) = 6\left(PO_5\left\{\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right.\right) + PO_5\left\{\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right. + PO_5 3HO$$

Wenn man mit Wasser kocht, so findet eine noch tiefer gehende Zersetzung statt nach der folgenden Gleichung:

$$\text{II.}\quad 8\left(PO_5 + \left\{\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right.\right) = 4\left(PO_5\left\{\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right.\right) + 2\left(2PO_5\left\{\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right.\right) + 2(PO_5 3HO).$$

Wenn wir nun annehmen, dass in dem trocknen Düngepräparat neben unzersetztem neutralen phosphorsauren und gebildetem schwefelsauren Kalk saurer Phosphorsaurer Kalk ($PO_5 3CaO$) vorhanden ist, was nach unten mitzutheilenden Versuchen richtig zu sein scheint, so ist leicht einzusehen, dass in der wässrigen (selbst kalt bereiteten) Lösung kein reiner saurer phosphorsaurer Kalk aufgelöst sein kann, sondern dass die Phosphorsäure nach der Gleichung I im Ueberschuss vorhanden sein muss.

---

1) Ann. Ch. Pharm. LXIII. 394.

2) N. Jahrb. Pharm. VII. 225.

Der oben angeführte Versuch, welchen der Verf. als sicheren Beweis dafür, dass bei der Zersetzung der Knochenkohle kein saurer phosphorsaurer Kalk gebildet wird, ansieht, ist als vollständig verfehlt zu bezeichnen, da der reine phosphorsaure Kalk durch Weingeist eine noch tiefer gehende Zersetzung, wie durch kochendes Wasser erleidet [1]).

Der Verf. liefert aber noch einen zweiten Beweis in derselben Richtung durch die Untersuchung des in Schönebeck fabricirten Düngepräparats. Er fand in dem wässerigen Auszug desselben nach einer sogleich zu besprechenden Methode:

12,40	Proc.	Phosphorsäure (PO_5 oder PO_53HO?)
12,63	„	Chlorcalcium.
10,70	„	schwefelsauren Kalk.
0,40	„	Kalkerde an PO_5 gebunden.

Es ist dies freilich eine so geringe Menge Kalk für die grosse Menge Phosphorsäure, dass man geneigt werden könnte, der Behauptung des Verf.'s beizupflichten. Sollte aber nicht die bei der Untersuchung befolgte Methode (welche, beiläufig bemerkt, der Verf. als eine bessere wie die bisher angewendete empfiehlt), an einem Fehler leiden? Der wässerige Auszug wird nach derselben mit salpetersaurem Silber versetzt, um das Chlor zu bestimmen, das überschüssig zugesetzte Silber wird mit Chlorwasserstoff entfernt und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Der hierbei überschüssig zugesetzte Baryt wird nun mit Schwefelsäure beseitigt. Sollte hier nicht ein Theil des Kalks mit dem schwefelsauren Baryt gefällt und der späteren Bestimmung entgangen sein?

Die folgende Untersuchung eines aus der Fabrik von C. Clemm-Lennig in Mannheim bezogenen Düngepräparats, durch Zersetzen von Knochenkohle mit Schwefelsäure dargestellt, welche ich mit meinem Assistenten Herrn Dr. Otto aus Darmstadt ausführte, spricht wenigstens nicht für die Richtigkeit der Weber'schen Analyse.

100 Theile Superphosphat enthielten in kalter wässeriger Lösung:

---

[1]) Nach einem vorläufigen Versuch mit $CaO(HO)_2PO_5$ wird derselbe durch Weingeist in freie Phosphorsäure und $PO_5(CaO)_2HO$ zerlegt.

		Mittel.
Kalk	10,8 — 11,12	10,96
Wasserfreie Phosphors.	15,5 — 16,0	15,75
„ Schwefels.	7,44	

In salzsaurer Lösung

Kalk	17,84
Wasserfreie Phosphors.	3,42
„ Schwefels.	22,20.

Wenn man die Menge von Kalk berechnet, welche zur B von Sulfat in der wässerigen Lösung nöthig ist, so beträgt diese Zieht man diese Menge ab von der Gesammtmenge des Kalks in ger Lösung (10,96 — 5,21), so bleibt ein Rest von 5,75 Phosphorsäure. Wenn wir nun nach der auf Seite 351 angef Gleichung I annehmen, dass 8 Molecüle saurer phosphorsaure unter Abscheidung von 1 Molecül Phosphorsäure mit 2 Aeq zersetzt worden sind, so wird die Gewichtsmenge der abgeschi Phosphorsäure gefunden, wenn man mit der Zahl 7 in die gef Procentmenge der Phosphorsäure in der wässrigen Lösung d (15,75:7) = 2,23. Berechnet man nun weiter die Gewichts von Kalk, welche diese 2,23 Phosphorsäure zur Bildung von $\overset{Ca}{H}$ nöthig haben nach der Gleichung: 72:2,23 = 56:x, so erhä 1,73 Kalk.

Addirt man nun auf der einen Seite zu der gefund

Phosphorsäure	= 15,75,	die ausgeschiedene
Phosphorsäure	= 2,23,	so erhält man
als Summe	= 17,98,	dividirt durch das
Atomgew. PO_5	= 72	erhält man den
Quotienten	0,25.	

Addirt man andererseits zu dem für die in der wässerigen l gefundene Gewichtsmenge Phosphorsäure übrig bleibenden

Kalk	= 5,75,	die mit 2,23 Phosphc
niedergefallene Menge	= 1,73,	so erhält man
als Summe	= 7,48,	dividirt durch das Atomg
des Kalks	28,	gibt als
Quotienten	0,26.	

Mit andern Worten heisst dies nichts anders, als dass in dem ursprünglichen Düngepräparat saurer phosphorsaurer Kalk vorhanden war, der sich aber in der angegebenen Weise zersetzte.

Rechnet man nun weiter von der in salzsaurer Lösung gefundenen Menge Phosphorsäure = 3,42, die in Form von $(CaO)_2HOPO_5$ niedergeschlagene Menge = 2,23 ab, so bleibt als Rest 1,19, welche noch in ursprünglicher Form als $(CaO)_3PO_5$ vorhanden ist. Sie verlangt 1,38 CaO.

Berechnet man ferner die Quantität CaO, welche zur Bildung von Sulfat mit der in salzsaurer Lösung gefundenen Schwefelsäure erforderlich ist, so ergiebt sich 5,54. Addirt man zu diesen beiden Mengen noch die, welche in Form von $(CaO)_2HOPO_5$ niedergefallen ist = 1,73, so erhält man als Gesammtmenge = 18,65 Kalk, nahezu die Menge, welche in der salzsauren Lösung gefunden wurde.

Um dieses Verhältniss noch sicherer zu ermitteln, als es in dem käuflichen Superphosphat möglich ist, um ferner auch zu ermitteln, ob bei Siedhitze die Zersetzung nach der Gleichung II auf Seite 351 vor sich geht, habe ich ein ideales Superphosphat dargestellt aus reinem $(CaO)_3PO_5$ mit reiner Schwefelsäure in einer zur vollständigen Entziehung von 2 Aeq. Kalk unzureichenden Menge und bei 100° C. eingetrocknet. Der einzige Versuch, welcher mit diesem bis jetzt angestellt wurde, bezieht sich auf den Nachweis von $(CaO)_2HOPO_5$ im Rückstand des wässerigen Auszugs. Die verschiedenen Kalkphosphate lassen sich durch salpetersaure Silberlösung vollständig zersetzen. Hat man es nur mit $(CaO)_3PO_5$ zu thun, so wird die Lösung $3(CaONO_5)$ neutral sein. Ist dagegen $(CaO)_2HOPO_5$ zugegen, so muss die erhaltene Lösung $2(CaONO_5) + HONO_5$ sauer reagiren. Die Lösung, welche bei der Zersetzung des Rückstandes vom wässrigen Auszug des idealen Superphosphats resultirte, reagirte entschieden sauer, also ein Beweis, dass sich $(CaO)_2HOPO_5$ gebildet hatte. Von der Abwesenheit desselben in dem ursprünglich angewendeten neutralen Kalkphosphat hatte man sich nach derselben Methode überzeugt. Die weiteren Versuche zur Quantitätsbestimmung werden in derselben Weise ausgeführt und deren Resultate demnächst mitgetheilt werden.

Es bleibt nur noch übrig, die Methode kurz zu beschreiben

nach welcher die Untersuchung des Superphosphats ausgeführt wurd
Das fein geriebene Meterial wurde mit kaltem Wasser, nicht wie Pr
E. Wolff in seiner „Anleitung für chemische Untersuchung landwirt
schaftlich wichtiger Stoffe“ auf Seite 18 vorschreibt, durch mehrmalig
Auskochen, ausgezogen, der Rückstand ausgewaschen, bis Ammoni
keinen Niederschlag mehr in dem Waschwasser erzeugte. Die L
sung wurde sodann mit Ammoniak übersättigt und mit Essi
säure versetzt, bis der Niederschlag wieder gelöst war. Hierauf wur
mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk gefällt; im Filtrat vom Ka
durch Ammoniak sehr geringe Spuren von Magnesia abgeschieden u
im Filtrat hiervon durch Magnesiasalz die Phosphorsäure niederg
schlagen. In einer besondern Portion des Auszugs wurde die Schw
felsäure bestimmt. Von Chlor war nur eine kaum erkennbare Spur vo
handen.

Der nach dem Behandeln mit Wasser gebliebene Rücksta
wurde mit Salzsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak übersä
tigt, mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und g
kocht, das abgeschiedene phosphorsaure Oxyd-Eisen wurde durchs F
ter getrennt, ausgewaschen und die Phosphorsäure darin bestimmt. I
Filtrat wurde der Kalk gefällt, im Filtrat von diesem, da keine Magne
vorhanden war, die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise b
stimmt. Schwefelsäure wurde auch hier in einer besonderen Porti
ermittelt. Es ist dies, wie man leicht sieht, dieselbe Methode, w
che man bei der Analyse von Pflanzenaschen befolgt, und ich ha
dieselbe für besser, wie die von Dr. Weber empfohlene. Sie ist
einfach und glatt, dass ich sie stets zur Untersuchung von Superph
phaten anwende, wenn es sich um genaue Bestimmungen der löslich
und unlöslichen Phosphorsäure handelt. Ich habe deren eine gros
Anzahl ausgeführt, sie haben aber für die vorliegende Frage kein
Werth, weil dabei Kalk und Schwefelsäure unberücksichtigt geblieb
sind.

Dr. Weber giebt noch eine Methode an die Menge der gelöst
Phosphorsäure zu ermitteln. Er setzt Chlorcalcium zur wässerig
Lösung — wieviel giebt er nicht an — und fällt hierauf mit Amm
niak, filtrirt den $(CaO)_3PO_5$ ab, wäscht aus, glüht und wägt ihn. I
sagt, dieser Niederschlag lasse sich leicht in kurzer Zeit auswasche

Ich kann dies nicht bestätigen; denn der Niederschlag ist so gallertartig, dass man ihn nur durch Decantiren sicher auswaschen kann. Hierbei ist es dann aber gerade so gut, als wenn man ihn auf dem Filter auswäscht, unbedingt nöthig, dass man vor der Kohlensäure der Luft schützt, sonst bekommt man immer eine Beimengung von kohlensaurem Kalk. Eine sehr rasch ausführbare Methode zur Bestimmung löslicher Phosphorsäure in dem Superphosphat ist von Clemm[1]) angegeben worden, sie liefert besonders gute Resultate, wenn man blau titrirt und mit Salpetersäure oder Salzsäure wieder roth. Der allenfalls durch den Kohlensäuregehalt der Kali- oder Natronlauge mit niedergefallene kohlensaure Kalk wird dann wieder gelöst und kommt nicht als phosphorsaurer in Rechnung.

In Betreff der Menge, welche man von dem Superphosphat zur Untersuchung anwenden soll, sagt Weber ganz richtig, man solle sie nicht zu gering greifen. 10 Gramm. welche er anwendet, sind aber noch sehr wenig. Ich wende niemals unter 50 Gramm. an und verdünne dann das Filtrat auf 1 Liter[2]).

Dass ich keinen vollständigen Auszug der Weber'schen Bemerkungen gebe, möge man entschuldigen. Eine Kritik aller Einzelnheiten halte ich für unerspriesslich. Ich lasse daher den Beweis des Verf.'s, dass freie Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten sei, welche durch Zersetzung von neutralem Kalkphosphat mit unzureichender Salzsäure entsteht, unangegriffen. Ich lasse daher auch die vollständige Vernachlässigung des basischen Wassers in den Formeln ungerügt. Ueber eine Behauptung auf Seite 510, die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure betreffend, hätte ich gerne noch etwas gesagt, wenn ich mir

---

1) Henneberg J. f. Landwirthschaft 1858. 155.

2) Ueberhaupt ist es nöthig, dass man bei Düngeruntersuchungen zunächst ein richtiges Durchschnittsmuster zieht, welches mindestens 500 Gramm. beträgt und dieses dann durch Mörser und Sieb in ein gleichförmiges Pulver verwandelt und von diesem möglichst grosse Quantitäten zu den einzelnen Bestimmungen anwendet. Es ist mir kürzlich ein Guano vorgekommen, welcher in verschiedenen Mustern, die von dem Verkäufer dem Käufer und von dessen Chemiker gezogen worden waren zwischen 12% und 0,6% Stickstoff enthielt. Das letzte Muster mit 0,6% war durch Sieben und Mischen von 100 Säcken erzielt worden.

klar zu machen im Stande gewesen wäre, wie es möglich ist, dass durch die Gegenwart von Kalksalzen mehr oder weniger Phosphorsäure aufgelöst werden kann. Es wäre immer möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass mir meine weiteren Versuche Aufschluss darüber geben könnten.

In diesem Falle werde ich darauf zurückzukommen nicht versäumen. Jedenfalls wird sich aber jetzt schon Dr. Weber darüber beruhigen, dass man das in Rede stehende Düngepräparat sauren phosphorsauren Kalk nennt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich dualistische Formeln gewählt habe, um das Verständniss zu erleichtern.

Heidelberg, den 1. Juni 1860.

Ueber eine neue Reihe organischer Körper, den Vierfachkohlenwasserstoff und seine Derivate.

Von Berthelot.

Compt. rend. L. 815 (30. April 1860).

Das von B. entdeckte Acetylen C_4H_2 verspricht der Type einer neuen Reihe von Verbindungen zu werden, welche der Formel $C_{2n}H_{2n-2}$ entsprechen. Es entsteht jedesmal, wenn man durch eine rothglühende Röhre Elaylgas, die Dämpfe von Alkohol, Aether, des Aldehyds oder selbst des Holzgeistes leitet. Auch bildet es sich, wenn man bei derselben Temperatur die Dämpfe des Chloroforms auf metallisches Kupfer wirken lässt, es macht einen Bestandtheil des gewöhnlichen Leuchtgases aus, die reichlichste Ausbeute liefert Aether.

Um das Acetylen rein zu erhalten, wird es an Kupferchlorür gebunden, das in Ammoniak gelöst ist; die entstehende Verbindung ist identisch mit der von Böttger und Quet dargestellten aber nicht analysirten Substanz. Es entwickelt sich aus dieser Verbindung, wenn letztere in Salzsäure gelöst wird.

Das Acetylen ist farblos, ziemlich löslich in Wasser, von unangenehmen und eigenthümlichem Geruch und brennt mit heller, russender Flamme. Mit Chlor vermischt verpufft es auch im zerstreuten Licht

sogleich unter Abscheidung von Kohle. Weder durch Kälte noch Druck gelang es B., es zu condensiren. Das spec. Gewicht desselben ist 0,92. Im Eudiometer verbrannt, lieferte 1 Vol. Acetylen 2 Vol. unter Verbrauch von $2^1/_2$ Vol. Sauerstoff, die Formel desselben ist daher C_4H_2, dieselbe repräsentirt 4 Vol.

Die procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Benzins $C_{12}H_6$ und des Styrols $C_{16}H_8$. Vom Aldehyd und Glycol unterscheidet es sich beziehungsweise nur durch 1 Aeq. und 2 Aeq. Wasser, es ist B. jedoch nicht gelungen, es in diese Verbindungen überzuführen. Was die chemischen Eigenschaften des Acetylens betrifft, so stimmen sie mit denen des Elayls überein, wie dieses verbindet es sich mit Chlor, Brom, Schwefelsäure, den Elementen des Wassers und mit Wasserstoff.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Acetylschwefelsäure (acide acetylsulfurique), welche durch heftiges und sehr lange fortgesetztes Schütteln des Gases mit concentrirter Schwefelsäure entsteht. Die Absorption findet nur langsam statt. Die Absorption von einem Litre Gas nahm nahezu eine Stunde Zeit weg bei heftigem Schütteln (4000 Stösse). Nach beendigter Absorption verdünnt man sehr vorsichtig mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt, worauf man beim Abdampfen acetylschwefelsauren Baryt erhält.

Wenn man anstatt mit Baryt zu sättigen destillirt, so erhält man durch systematisches Rectificiren eine Flüssigkeit, die etwas weniger flüchtig ist als Wasser, sehr veränderlich ist, und einen dem Aceton ähnlichen aber sehr reizenden Geruch besitzt. Sie löst sich in 10—12 Th. Wasser, aus dem sie durch kohlensaures Kali, nicht aber, wie es scheint, durch Chlorcalcium gefällt wird. Berthelot betrachtet diese Flüssigkeit als den Acetylalcohol $C_4H_4O_2$, er unterscheidet sich vom gewöhnlichen Alkohol nur durch 2 Aeq. Wasserstoff.

Auf diese Verbindung, sowie auf das Acetylbromür C_4H_2Br, auf die Verbindung des Acetylens mit Kupferchlorür, mit salpetersaurem Silber und Quecksilber und die Analyse ähnlicher Verbindungen des Elayls, die auf die Zusammensetzung der knallsauren Verbindungen ein neues Licht werfen, will B. zurückkommen.

Indem B. die durch Einwirkung des Acetylens auf eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür entstandene Verbindung mit Wasserstoff in statu nascenti zusammenbrachte, gelang es ihm, das

Acetylen in Elayl überzuführen. Das Wasserstoffgas wurde erzeugt durch Einwirkung von Zink auf Ammoniak bei Gegenwart der Acetylkupferbindung; das in einer sauren Flüssigkeit erzeugte hatte nicht die gewünschte Wirkung. Es entwickelt sich ein Gasgemisch, das reich an Elayl ist, Wasserstoff und wenig Acetylen enthält. Den Reinigungsprocess, aus dem das Gas erhalten wird, hält B. für die Beschreibung zu weitläufig.

J. Schiel.

Ueber eine Verbindung von Arsenchlorür und Alkohol.

Von V. de Luynes.

Compt. rend. L. 831.

Mischt man Arsenikchlorür mit absolutem Alkohol, so findet Wärmeentwicklung statt (bis zu 70°) und man erhält durch Destillation eine bei 148° siedende Flüssigkeit, welche eine Verbindung von Arsenikchlorür mit Alkohol ist. Die Verbindung wird auch erhalten, wenn man einen Strom Salzsäure durch Alkohol leitet, in welchem arsenige Säure suspendirt ist.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und raucht an der Luft. Wasser zerlegt sie in Salzsäure, arsenige Säure und Alkohol. Sie absorbirt reichlich Salzsäuregas unter Wärmeentwicklung; bei der Destillation wird das absorbirte Gas wieder frei. Feuchte Luft zersetzt sie allmälig, auch bei wiederholter Destillation scheint Zersetzung stattzufinden. Die Zusammensetzung scheint $C_4H_6O_2$, $AsCl_3$ zu sein. Die Analyse gab

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	9,5	9,6	10,9
Wasserstoff	2,1	2,7	2,3
Chlor	47,7	47,6	48,7
Arsenik	—	34,5	34,3.

Der Methyl und Amylalkohol scheinen ähnliche Verbindungen zu geben.

J. Schiel.

Ueber einige Zahlenverhältnisse der Mischungsgewichte.

Von Carey Lea.

Sill. Am. J. XXIX. 98. — Chem. Centr. V. 839.

Der Verf. ist durch Betrachtungen, die er über die Aequivalentgewichte der Körper angestellt hat, zu dem Resultat gelangt, dass die Zahl 44—45 eine hervorragende Rolle in denselben spielt; er begründet dies durch folgende Betrachtungen.

1) Beginnt man mit dem hohen Atomgewichte des Antimons, und zieht davon 44 oder 45 ab, so erhält man, wenn man von positiven zu negativen Zahlen übergeht, und nur auf die Zahlenwerthe achtet:

Differenzen	Berechnete Aequivalente	Gefundene Aequivalente
	120	Sb = 120,3
45		
	75	As = 75
44		
	31	P = 31
45		
	— 14	N = 14
45		
	— 59	Sn = 59
45		
	— 104	Pb = 103,5
45		
	— 149	2As = 150
45		
	— 194	— —
45		
	— 239	2Sb = 240,6
45		
	— 284	— —
44		
	— 328	X = 2 × 164
44		
	— 372	— —
44		
	— 416	2Bi = 410.

X im elften Gliede der vorstehenden Reihe deutet ein unbekanntes Element vom Atomgewicht 164 an.

Der Verf. macht nun darauf aufmerksam, dass man, wenn man die Stellung betrachtet, welche Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff in der elektrochemischen Spannungsreihe nach Berzelius einnehmen, findet, dass diese in derselben Ordnung, wie die Zahlen an Werth abnehmen, auch elektronegativer werden. Aehnliches findet

man auch in den organischen Radicalen, die diese Elemente mit lenstoff und Wasserstoff bilden.

2) Beginnt man mit Phosphor eine neue Reihe, so hat m

1. Glied P		= 31
2. —	P + 44 = As	= 75
3. —	As + 45 = Sb	= 120
4. —	Sb + 44 = Unbekannt	= 164
5. —	X + 44 = Bi	= 208

Die vier bekannten Glieder dieser Reihe sind alle unter ein isomorph und zeigen die grössten Analogien.

3) Beginnt man ebenso eine Reihe mit Quecksilber, so erhält

1. Glied Hg		= 100
2. —	Hg — 44 = Cd	= 56
3. —	Cd — 44 = Mg	= 12
4. —	Mg — 44 = — Zn	= — 32

Die Salze der Oxyde der drei letzten Glieder sind ison Vielleicht ist das Quecksilber nur mit einigem Zwange in diese gestellt, doch steht es wohl dem Zink ebenso nahe als dem S dem es gewöhnlich zur Seite gestellt wird.

Setzt man die Reihe noch weiter fort, so kommt man mi erhaltenen negativen Zahlen wieder zu denselben Zahlen, welc der vorigen Reihe positiv waren. Man erhält nämlich:

5. Glied	— Zn — 44 = — As	= — 76
6. —	— As — 44 = — Sb	= — 120
7. —	— Sb — 44 = — X	= — 164
8. —	— X — 44 = — Bi	= — 208

4) Die Aequivalente der Talkerdereihe:

Mg = 12	Ni = 29,5	Cd = 56
Mn = 27,5	Ur = 60	Cu = 31,7
Fe = 28	Cr = 26,7	Pb = 103,5
Co = 29,5	Zn = 32,6	

sind auf folgende Weise annäherungsweise durch die Zahlen 44 b mit einander verbunden:

Cu 31,7	Zn 32,6	Cd 56
Mg 12	Mg 12	— Mg 12
43,7	44,6	44
Ur 60	Ur 60	Ur 60
Mn 27,5	Fe 28	Co 29,5
87,5 = 2 . 43,75	88 = 2 . 44	89,5 = 2 . 44,75

Ur 60	Ur 60	Pb 103,5
Ni 29,5	Cr 26,7	— Ur 60
89,5 = 2 . 44,75	86,7 = 2 . 43,35	43,5
Cd 56	Cd 56	Pb = 103,5
La 32,6	Cu 31,7	Fe 28
88,6 = 2 . 44,3	87,7 = 2 . 43,85	131,5 = 3 . 43,67

und ebenso erhält man, wenn man statt der Aequivalente des Eisens zum Aequivalent des Bleies, das des Mangans, Cobalts, Nickels oder Chroms hinzu addirt, eine Zahl, die ziemlich genau gleich 3 . 44 ist.

5) Die gewöhnlich als säurebildend bezeichneten Metalle sind folgende:

Zinn (Sn) = 59
Titan (Ti) = 25
Tantal (Ta) = 68,6
Wolfram (W) = 92
Vanadium (V) = 68,8
Molybdän (Mo) = 48
Tellur (Te) = 64
Niob (Nb) = 48,82.

Der vom Verf. durch die Zahl 44 bis 45 ermittelte Zusammenhang zwischen ihnen ist folgender:

Ta — Ti = 43,6
V — Ti = 43,8
W — Mo = 44
W — Nb 43,18
Te + Ti = 2 . 44
Te + Ta = 3 . 44
Te + V = 3 . 44
3Sn = 4 . 44,25

Sn + Ta + W + V + Te = 8 . 44
Ta + Nb + Sn = 4 . 44
Ta + Mo + Sn = 4 . 44
W + 2Te = 5 . 44
Ta + Mo + 2Sn + V + Nb = 8 . 44.

6) Beginnt man eine Reihe mit dem Golde, Au = 197 und lässt die Glieder derselben mit der mittleren Differenz, 44,5 abnehmen, so erhält man:

Berechnetes Aequivalentgewicht	Gefundenes Aequivalentgewicht
197	Au = 197
152,5	X = 152,5
108	Ag = 108
63,5	2Cu = 63,4.

7) Die Gruppe der Platinmetalle enthält zwei Reihen von Elementen, bei denen in jeder die Aequivalentgewichte ziemlich gleich sind, die Differenz zwischen beiden Reihen ist 45 — 46.

Rhodium	= 52,2	Platin	= 98,7
Ruthenium	= 52,2	Iridium	= 99
Palladium	= 53,3	Osmium	= 96,6.

8) Die Aequivalente von Kohlenstoff, Silicium und Bor zusammenaddirt, geben 44 [1]):

$$\begin{array}{l} C_2 = 12 \\ Bo = 11 \\ \underline{Si = 21} \\ \quad\quad 44 \end{array}$$

9) Die Erdmetalle Thonerde, Beryllerde und Zirkonerde lassen sich folgendermassen mit einander verbinden:

Differenzen		
45	23,5	5Be = 23,5
	68,5	5Al = 68,5
45	113,5	5Zr = 112.

10) Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom und Jod zeigen folgende Verhältnisse zu einander:

---

1) Dies gilt nur, wenn man die Kieselsäure gleich SiO_3 setzt, nimmt man sie $= SiO_2$ an, so ist

$$\begin{array}{l} C = 6 \\ Bo = 11 \\ \underline{Si_2 = 28} \\ \quad\quad 45 \end{array}$$

nimmt man nach Gerhardt Θ = 12 u. Si = 28 an, so fällt der ganze Zusammenhang fort. L.

$$\frac{14 + 3 \times 45}{8} = 18{,}62,\ Fl = 19$$

$$\frac{14 + 6 \times 45}{8} = 35{,}5,\ Cl = 35{,}5$$

$$\frac{14 + 14 \times 45}{8} = 80{,}5,\ Br = 80$$

$$\frac{2 \times 14 + 22 \times 45}{8} = 127{,}25,\ J = 127.$$

11) Mehrere Elemente haben Aequivalentzahlen, die etwa um 45 von einander differiren:

Na 23 + 45,6 = Ba 68,6
Be 4,7 + 43,3 = Di 48
Ti 25 + 43,8 = V 68,8
Cl 35,5 + 44,5 = Br 80
Al 13,7 + 45,9 = Th 59,6
Zr 22,4 + 46,2 = Ba 68,6.

12) Die Glieder jeder der drei Gruppen:

a. Lithium, Natrium und Kalium
b. Calcium, Strontium und Barium
c. Chlor, Brom und Jod

zeigen bekanntlich die grössten Analogien untereinander, was ihre Aequivalente betrifft, so ist:

a. Na ziemlich das Mittel von Li + K, Li + K ist ziemlich 45, ebenso 2Na fast 45.
b. Sr ist annäherungsweise das Mittel aus Ba + Ca, Sr selbst ist 43,75, also fast 44.
c. Br — Cl giebt 44,5, und J — Br giebt 47.

13) Die folgenden mit A, B, C bezeichneten, und schon im Vorstehenden betrachteten Gruppe zeigen noch andere Beziehungen:

Differenzen		Gruppe A.
	100	Hg = 100
44		
	56	Cd = 56
44		
	12	Mg = 12
44		
	—32	Zn = 32,6.

Differenzen	Gruppe B.		
	208	Bi	= 208
44			
	164	—	—
44			
	120	Sb	= 120,3
45			
	75	As	= 75
44			
	31	P	= 31
45			
	— 14	N	= 14
45			
	— 59	Sn	= 59
44,5			
	—103,5	Pb	= 103,5

Gruppe C.

44	92	W	= 92
	48	Mo	= 48

Addirt man zu dem Aequivalent der Substanzen in (das Aequivalent des Fluors, so erhält man 4 Aequivalente de B, nämlich:

Hg = 100	Cd = 56	Mg = 12	Zn = − 32,6
Fl = 19	Fl = 19	Fl = 19	Fl = 19
119	75	31	− 13,6
Sb = 120,3	As = 75	P = 31	N = 14.

Addirt man dagegen zu zweien der Aequivalente unt Aequivalent vom Chlor, so erhält man die Aequivalente der G

Cd = 56	Mg = 12
Cl = 35,5	Cl = 35,5
91,5	47,5
W = 92	Mo = 48.

Zwei Glieder der Gruppe A geben, wenn man das A des Broms dazu addirt, gleichfalls die Glieder der Gruppe C

Mg = 12	− Zn = − 32,6
Br = 80	Br = 80
92	47,4
W = 92	Mo = 48.

Wenn man die vier Glieder der Gruppe A zu den vie chenden Gliedern der Gruppe B addirt, so erhält man in je

elnen Falle 2mal 44, d. h. das arithmetische Mittel aus jedem Paar t ungefähr = 44:

— Zn = — 82,6	Mg = 12	Cd = 56	Hg = 100
Sb = 120,3	As = 75	P = 31	N = — 14
88,7	87	87	86.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die Plus und Minuszeichen icht willkührlich gebraucht worden sind, sondern ganz so, wie sie ich in den drei Gruppen pag. 367 u. 368 ergeben haben.

Nach Betrachtung dieser Analogien, welche sich in einigen auf egelmässige Differenzen von 44 bis 45 gegründeten Reihen finden, eht der Verfasser zur Betrachtung der Atomvolume über. Auch ier hat er in dieser Beziehung einige einfache Verhältnisse ge-unden.

Betrachtet man die folgende Tabelle, in der die Aequivalente, welche um 44 bis 45 differiren mit den Atomvolumen der betreffenden Elemente zusammengestellt sind, so findet man folgende einfache Beziehungen:

Differenz der Aequivalente		Atom-Volumen	Verhältniss der Atomvol.
	Stickstoff, gasförmig	14,42	2
45	Phosphordampf	7,01	1
44	Arsendampf	7,07	1
44,5	Blei	9,09	1
45	Zinn	8,09	1
	Stickstoff, fest		
45	Phosphor	17,7	2
44	Arsen	12,58	$\frac{3}{2}$
45,3	Antimon	18	2
2.43,85	Wismuth	21,8	$\frac{5}{2}$

Zinn und Blei passen zwar, was ihre chemischen Reactionen anbetrifft, nicht ganz gut in diese Reihe, allein das Verhältniss der Atomvolume zwischen Blei und Antimon, welche beide Körper an den Enden der Metallreihe der Gruppe B (pag. 368) stehen, ist der Differenz 1 : 2 entsprechend.

Eine andere Reihe zeigt:

Differenzen		Atom-volum	Verhältniss der Atomvol.
2,44,5	Gold	10,26	1
	Silber	10,35	1
44,6	Kupfer (Cu_2 = 63,4)	7,27	¾

Hier ist dic Differenz zwischen Cu_2 und Ag fast genau Hälfte der Differenz der Aequivalente Au und Ag.

Der Verf. knüpft hieran die Hypothese, der er jedoch s keine weitere Bedeutung beigelegt wissen will, als dass sie viell der Betrachtung neue Gesichtspunkte eröffne, dass man sich vorst können, das Gold z. B. sei ein aus Silber und einer zweiten Subs zusammengesetzter Stoff. Denke man sich, die Vereinigung di Stoffe erfolge so, dass das Atomvolum des Silbers, und auch die tigungscapacität desselben für Sauerstoff sich nicht ändere, wäh das chemische Aequivalent, spec. Gewicst und andere physikalis Eigenschaften sich ändern müssen, so erscheint es dem Verf. als zulässige Hypothese, anzunehmen, Gold, Silber und Kupfer seien bindungen von zwei verschiedenen Elementen in verschiedenen hältnissen.

Ferner zeigen Analogien die Körper der Gruppe C:

Differenz		Atomvolum	Verhältniss der Atomvol.
44	Wolfram	5,28	1
	Molybdän	5,28	1

In der Reihe der Metalle der Gruppe A sind die Analo nicht so bestimmt vorhanden, es ist zwar:

Das Atomvolum von Hg = 7,37
„ Mg = 6,85
„ Cd = 6,48,

dagegen weicht das Atomvolum von Zn = 4,72 sehr bedeutend diesen ab. Aus allen diesen Betrachtungen findet der Verf. folge Gruppen von Aequivalenten, die durch die Zahl 44 — 45 verbun sind [1]).

---

1) Betrachtungen, welche mit der vorstehenden viel Aehnlichkeit ha

1. Gruppe: Pb, Sn, N, P, As, Sb, Bi.
2. „ Hg, Cd, Mg, Zn.
3. „ Au, Ag, Cu.
4. „ Ti, Ta, W, V, Mo, Ta; No, (Sn).
5. „ Pt, Rh, Ru, Pd, Jr, Os,
6. „ C, Bo, Si.
7. „ Be, Al, Zr.
8. „ Li, Na, K.
9. „ Cl, Br, J.
10. „ Ca, Sr, Ba.

L.

Das Aequivalent des Cadmiums.

Von E. Lenssen.

J. pr. Chem. LXXIX. 281.

Die Untersuchungen, die der Verf. vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Souchay über die Oxalate der schweren Metalloxyde anstellte, liessen ihn das oxalsaure Cadmiumoxyd besonders geeignet erscheinen, das Atomgewicht des Cadmiums zu bestimmen.

Das oxalsaure Cadmiumoxyd ist leicht in reinem Zustande zu erhalten, bei 150° verliert es sein Wasser und entspricht dann der Formel CdO, C_2O_3; es genügt, in diesem Salz das Cadmiumoxyd zu bestimmen, um daraus das Atomgewicht abzuleiten.

Der Verf. hat eine Lösung von, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtem Chlorcadmium mit einer Lösung von Oxalsäure im Ueberschuss versetzt, den erhaltenen Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen, zuerst an der Luft, und zuletzt bei 150° getrocknet. Das so bereitete Salz enthielt keine Spur Wasser.

Eine gewogene Menge dieses Salzes wurde in einem Porcellan-

---

findet der Leser in dem Aufsatz von J. Dumas: „*Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper*,“ der pag. 113 ff. mitgetheilt ist.

L.

tiegel gelinde erhitzt, bis es sich am Rande schwach braun färbte, dann wurde der Deckel des Tiegels aufgelegt, und die Lampe entfernt. Die Zersetzung des Salzes pflanzt sich dann langsam durch die ganze Masse fort, ohne dass eine starke Erhitzung stattfindet, wodurch das reducirte Metall flüchtig würde. Den Rückstand befeuchtete L. mit mit Salpetersäure, trocknete ihn ein und glühte ihn zuletzt, wobei Cadmiumoxyd zurückblieb. Er erhielt:

a)	aus	0,5158 gr.	CdO,C_2O_3	: 0,3281 gr.	CdO.
b)	„	0,6552 „	„ „	: 0,4193 „	„
c)	„	0,4017 „	„ „	: 0,2573 „	„

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Cadmiumoxyds nach:

a) = 63,950
b) = 63,988
c) = 64,141
im Mitttel = 64,026

Das Atomgewicht des Cadmiums ist darnach also = 56,026, oder = 56, übereinstimmend mit den Resultaten von Hauer und Dumas. L.

Uber das Ozon.

Von Andrews und Tait.

(Chem. News. Nr. 20. 1860.)

Andrews hat der Chemical Society in London die Resultate einer theilweise in Gemeinschaft mit Tait ausgeführten Arbeit über das Ozon mitgetheilt. Wir entnehmen seinem Vortrage Folgendes:

Im Jahre 1840 machte Schönbein der Academie in München seine ersten Mittheilungen über Ozon. Er fand, dass dem aus verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch entwickelten Sauerstoff stets eine kleine Menge einer riechenden Substanz beigemischt ist, und dass diese Mischung in verschlossenen Gefässen lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. Gleichzeitig suchte er nachzuweisen, dass sich dieselbe riechende Substanz beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens oder eines Blitzstrahls durch Luft bilde. — Kurze Zeit dar-

entdeckte Schönbein in der Einwirkung feuchten Phosphors auf ft eine neue Quelle für den von ihm mit dem Namen Ozon beleg- Körper.

Ganz am Anfang seiner Forschungen hielt Schönbein das n für ein dem Chlor analoges Element; etwas später glaubte er zu len, dass dasselbe ein Bestandtheil des Stickstoffs sei. Im folgen- Jahre kam er indessen in Folge theils eigener, theils von Marig- c und de la Rive angestellter Versuche zu der Ansicht, dass Ozon kein Element, auch kein Bestandtheil des Stickstoffs, son- n ein höheres Oxyd des Wasserstoffs sei. Die Analogie desselben Cl, Br und J hielt er fest, er nahm dieser zu Folge an, dass auch se letzteren Hyperoxyde unentdeckter Radikale seien.

1845 theilte Williamson einige Versuche mit, welche ihm beweisen schienen, dass das electrolytisch erzeugte Ozon ein Was- stoffsuperoxyd und von dem vermittelst Phosphor erhaltenen ver- ieden sei.

Etwa um dieselbe Zeit veröffentlichte Marignac seine gründ- le Arbeit, deren Resultate in folgenden Sätzen enthalten sind:

1) Die Ozonbildung bei der Elektrolyse ist unabhängig von der genwart des Stickstoffs.

2) Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff lie- n, wenn sie vollkommen trocken und rein sind, kein Ozon in Be- rung mit Phosphor. Der Stickstoff liefert selbst bei Gegenwart von sser kein Ozon.

3) Ozonisirte Luft verliert ihre, sie von der gewöhnlichen unter- eidenden Eigenschaften beim Erhitzen auf 300°—400° Cels.

4) Ozon wird von Wasser, concentrirter Schwefelsäure und Chlor- ium nicht verändert.

5) Es wird leicht von Jodkalium absorbirt.

Die in 3), 4) und 5) ausgesprochenen Thatsachen waren schon her von Schönbein ermittelt worden.

6) Ozon wird leicht von Metallen absorbirt. Ist es indessen lkommen trocken, so gibt es Nichts an Silber, Kupfer und selbst k ab.

Eine spätere, von Marignac und de la Rive gemein- aftlich ausgeführte Arbeit ergab das wichtige Resultat, dass sich

beim Durchschlagen electrischer Funken durch reines trockenes Sauerstoffgas Ozon bildet.

Im Jahre 1852 gelang es Fremy und Becquerel, über Jodkaliumlösung abgesperrten Sauerstoff vermittelst elektrischer Funken so vollständig in Ozon zu verwandeln, dass die ganze Gasmenge von der Flüssigkeit absorbirt wurde.

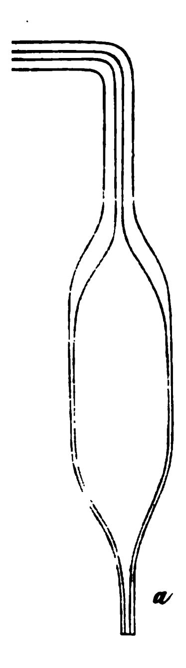
Andrews hat diesen Versuch öfter mit Erfolg wiederholt, es gelang ihm jedoch nie, trocknen Sauerstoff durch Elektrisirung vollständig in Ozon zu verwandelt.

Baumert kam durch seine bekannte Arbeit zu dem Schluss, dast das elektrolytisch erhaltene Ozon HO_3 und von dem vermittelst elektrischer Funken aus reinem Sauerstoff bereiteten verschieden sei. Andrews kam bei einer schon früher veröffentlichten Arbeit zu abweichenden Resultaten. Er fand, dass die von einer gewissen Menge Ozon freigemachte Jodmenge genau mit derjenigen übereinstimmte, welche sich unter der Voraussetzung berechnete, dass das Ozon allotropischer Sauerstoff sei. Als Quantitäten von Ozon erhitzt wurden, welche hierbei nach Baumert 10 bis 13 milligr. Wasser hätten liefern müssen, wurde keine Spur desselben gebildet.

Schönbein bekennt sich gegenwärtig zu der Ansicht, wonach Ozon eine allotropische Modification des Sauerstoffs ist. In neuester Zeit hat er zu dieser Hypothese einen bemerkenswerthen Zusatz gemacht. Gestützt auf die von ihm gemachten Beobachtungen, dass Ozon, mit Thenard'schem Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff liefert, nimmt er an, dass das Ozon und das zweite im HO_2 enthaltene Sauerstoffatom entgegengesetzte polare Eigenschaften haben und dass beide, zusammen verbunden, den gewöhnlichen Sauerstoff ausmachen. Er unterscheidet die beiden Arten activen Sauerstoffs durch die Namen: Ozon und Antozon (bei $\ominus$ und $\oplus$). Alle Hyperoxyde, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure HO_2 liefern, enthalten nach Schönbein $\oplus$, die, welche hierbei Chlor liefern, enthalten $\ominus$.

Bei der neuen, in Gemeinschaft mit Tait unternommenen Arbeit stellte sich Andrews die Aufgabe, die Raumerfüllung des Ozons mit derjenigen eines gleichen Gewichts Sauerstoffs zu vergleichen. Zunächst wurde der durch Elektrolyse erhaltene Sauerstoff in Angriff ge-

gleich dieser nur $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{200}$ seines Volums Ozon ent- g es doch mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass nach s letzteren durch Erhitzen eine Volumvermehrung angewandte Apparat wird durch nebenstehende Figur Ein Capillarrohr wurde nahe bei dem einen Ende zu ei- ehälter aufgeblasen und dann in der durch die Zeichnung angedeuteten Weise gebogen. Nachdem der Apparat durch Verdrängung mit electrolytischem Sauerstoff gefüllt war, wurde er bei a zugeschmolzen und es wurde in das Heberrohr b concentrirte Schwefelfelsäure eingefüllt. Dieses Rohr war so enge, dass bei einer Volumveränderung des Gases von $\frac{1}{500}$ der Niveauunterschied c c' der Schwefelsäuresäulen sich um 1 Mm. veränderte. Wurde das in der beschriebenen Weise abgesperrte Gas vermittelst eines Luftbades auf 300° C. erhitzt und dann auf die ursprüngliche Temperatur zurückgebracht, so wurde stets eine Volumvermehrung desselb, beobachtet, welche die Niveaudifferenz der Schwefelsäure um 8 — 10 Mm. veränderte.



handlung von aus chlorsaurem Kali bereitetem, völlig toffgas mit elektriscken Funken wurde dieses weit reicher s elektrolytisch dargestellte. Man wandte zu diesen Versu- m eben beschriebenen ganz ähnlichen Apparat an, der meter Stellung eingeschmolzenen Platindrähten versehen eutendste Wirkung wurde erzielt, wenn man den einen te mit dem Boden, den anderen mit der Maschine in tete, und diese nun nicht zu schnell drehte. Elektricität ohne bei Tage sichtbare Funkenbildung und ohne Ge- n den beiden Spitzen über. Wurde der Funkenstrom

hinlänglich lange unterhalten, so trat eine bis auf $\frac{1}{12}$ des Ganzen gehende Volumverminderung des Gases ein. Durch Erhitzen auf 300° wurde dasselbe wieder auf sein ursprüngliches Volum zurückgeführt.

Wurde der elektrisirte Sauerstoff durch Absorptionsmittel (Jodkalium, Metall) von seinem Ozongehalt befreit, so trat merkwürdigerweise gar keine Volumänderung ein, gerade als ob die Dichtigkeit des Ozons unendlich gross wäre. Es lässt sich dies nach Andrews nur dadurch erklären, dass ein Theil des Ozons mit dem Absorptionsmittel in Verbindung tritt, während der andere sich auf das ursprüngliche Volum des Ozons ausdehnt.

Professor Williamson bemerkt hierzu, dass die scheinbare Volumlosigkeit des Ozons sich wohl am einfachsten durch die Hypothese erklären lasse, dass dasselbe HO_2 sei. Es sei vor einigen Jahren von Bunsen (Baumert?) klar genug dargethan worden, dass wenigstens das elektrolytische Ozon ausser Sauerstoff noch etwas Wägbares enthalten müsse.

Andrew's erwiedert, dass es ihm nie gelungen sei, als Zersetzungsprodukt des Ozons Wasser nachzuweisen, in welcher Weise dasselbe auch dargestellt war. D.

Ueber Säuren und Salze.

Vorgetragen von Odling in der „Royal Institution."

(Chem. News Nr. 19.)

Odling hat versucht, die in der organischen Chemie gangbare Betrachtungsweise auch auf einige der wichtigsten unorganischen Verbindungen auszudehnen. Er betrachtet die Wasserstoffverbindungen: ClH — SH_2 — PH_3 — SiH_4 [1]) — und deren Substitutionsproprodukt als Glieder einer homologen Reihe, von denen sich das folgende vom vorhergehenden immer durch Mehrgehalt von 1 At. H im Molekül unterscheidet. Aus jeder einzelnen der Wasserstoffverbindun-

---

[1]) Si = 2Si = 28.

eiten sich durch successives Zufügen von 1 Atom Sauerstoff (Θ) ntsprechenden Sauerstoffsäuren als genetische Reihe ab, wie fol- Zusammenstellung zeigt:

1) Salzsäurereihe.

Chlorwasserstoff	HCl
Unterchlorige Säure	$HCl + \Theta$
Chlorige Säure	$HCl + \Theta_2$
Chlorsäure	$HCl + \Theta_3$
Ueberchlorsäure	$HCl + \Theta_4$

2) Schwefelwasserstoffreihe.

Schwefelwasserstoff	H_2S
$H_2S\Theta$ fehlt, dafür	$Cl_2S + \Theta$
H_2S,Θ_2 fehlt, dafür	$Cl_2S + \Theta_2$
Schweflige Säure	$H_2S + \Theta_3$
Schwefelsäure	$H_2S + \Theta_4$

3) Phosphorreihe.

Phosphamin H_3P, auch Cl_3P und $(C_2H_4)_3P$

Es fehlt $H_3P + \Theta$, dafür $Cl_3P + \Theta$ und $(C_2H_5)_3P + \Theta$

Unterphosphorige Säure	$H_3P + \Theta_2$
Phosphorige Säure	$H_3P + \Theta_3$
Phosphorsäure	$H_3P + \Theta_4$

4) Kieselreihe.

Kieselwasserstoff H_4Si (?) auch $SiCl_4$, analog CH_4 (Sumpfgas) henglieder fehlen.

Kieselsäure $H_4Si + \Theta_4$.

Die Kieselreihe ist noch sehr hypothetischer Natur und erinnert an den bekannten Laurent'schen Anspruch; die übrigen sind stens bei Zuziehung von Substitutionsprodukten vollständiger. — lich der Schwefelreihe ist zu bemerken, dass Odling uns sagt, wie er die Polythionsäuren auffasst.

Die gegebenen Reihen drücken Beziehungen aus, welche nicht formell, sondern auch thatsächlich existiren. So kann z. B. der rwasserstoff zu unterchloriger Säure dadurch oxydirt werden, dass

man ein Gemisch desselben mit Luft durch eine Lösung von Uebe mangansäure streichen lässt. Unterchlorige Säure gibt beim Koch Chlorsäure, diese liefert unter Einwirkung des galvanischen Stron am + Pol Ueberchlorsäure. Die Chlorsäure kann durch salpetri Säure zu chloriger Säure reducirt werden. Aehnliche Umwandlung lassen sich mit den Gliedern der Schwefel- und Phosphorreihe vo nehmen.

Jede der genannten vier Wasserstoffverbindungen liefert, m 4 Atomen Sauerstoff (Θ_4) verbunden, die beständigs teund best charal terisirte Sauerstoffsäure. Die Basicität dieser Säure wird durch di Zahl der im Radical enthaltenen Wasserstoffatome ausgedrückt.

Wegen der so klar ausgesprochenen Analogie zwischen Pho phor und Stickstoff einerseits, und zwischen Kohlenstoff und Kies andererseits sollte man glauben, dass Nitrate und Carbonate existire welche beziehungsweise den gewöhnlichen (nach Odling Ortho-) Pho phaten und Silicaten analog zusammengesetzt sind. In der That la sen sich vereinzelte derartige Verbindungen auffinden. Man hat z. B

Orthonitrate: $Pb_2HN + \Theta_4$; $Pb_3N + \Theta_4$; $Hg_3N + \Theta_4$ $Hg_2H + N + \Theta_4$; $\overset{'''}{Bi}N + \Theta_4$. —

Orthocarbonate: $Ca_4C\Theta_4$; $Zn_4C\Theta_4$; $Mg_3HC\Theta_4$; $Pb_4C\Theta_4$ Die seither sogenannten $^1/_2$ kohlensauren Salze, ferner $Pb_3HC\Theta_4$ (Blei weiss); $Cu_4C\Theta_4$ (Mysorin); $Cu_3HC\Theta_4$ (Azurit); $\overset{'''}{Bi}HC\Theta_4$. Die ge wöhnlichen Nitrate und Carbonate entsprechen den Metaphosphate und „Metasilicaten," welche sich von den Orthosalzen durch Minder gehalt von $M_2\Theta$ unterscheiden.

Ortho-Phosphat $M_3P\Theta_4 - M_2\Theta = MP\Theta_3$ Metaphosphat
$MN\Theta_3$ Nitrat.

Ortho-Silicat $M_4Si\Theta_4 - M_2\Theta = M_2Si\Theta_3$ Metasilicat
$M_2C\Theta_3$ Carbonat.

D.

Ueber Siedpunkte.

Von Ohurch.

(Chem. News Nr. 18).

r Verf. theilt einige Betrachtungen über Siedpunktsregelmäs-
mit, die nichts Neues enthalten. Nur die folgenden von ihm
a Reihen scheinen uns beachtenswerth:

	Siedpunkt —	Unterschiede
Anilin	182°	11°
Methyl-Anilin	193°	11°
Aethyl-Anilin	204°	11°
Propyl-Anilin	215°	
Toluidin	198°	10°
Methyl-Toluidin	208°	10°,5
Aethyl-Toluidin	218°,5	
Piperidin	106°	11°
Methyl-Piperidin	117°	11°
Aethyl-Piperidin	128°	

D.

Verwandlung der Stärke in Traubenzucker und Dextrin.

Von F. Musculus.

Compt. rend. L. 785 (23. April 1860.)

em M. die Ansicht ausspricht, dass die Bildung von Trauben-
und Dextrin aus der Stärke eher das Resultat einer Zer-
als einer Wasseraufnahme sei, stützt er sich auf folgende

Die Diastas hat keine Wirkung auf Dextrin. Di-
n Diastaslösung und Stärke bei 70° — 75° so wächst die
es gebildeten Zuckers bis Jod keine blaue oder rothe Fär-
ir erzeugt; die Reaction steht alsdann still, obgleich noch viel

Dextrin vorhanden ist. Man kann dies leicht dadurch darthun, dass man die Flüssigkeit mit einem Hunderttheil Schwefelsäure kocht.

Setzt man nochmals eine gleiche Menge Stärke zu, so tritt eine neue Umwandlung ein bis Jod das Verschwinden aller Stärke anzeigt, und man findet, dass die Menge des gebildeten Zuckers nun das Doppelte beträgt.

2) Der Zucker und das Dextrin erscheinen immer zu gleicher Zeit und stehen immer in demselben Verhältniss.

3) Verdünnte Schwefelsäure wirkte im Anfang wie Diastas, sie unterscheidet sich jedoch dadurch, dass ihre Wirkung nach dem Verschwinden der Stärke, wenn auch schwach, fortdauerte.

4) Das gleichzeitige Erscheinen des Dextrins und des Zuckers zeigt sich bei Anwendung von Schwefelsäure wie bei der von Diastas und das Verhältniss beider ist dasselbe. Bei diesem Versuch ist die gelöste Stärke durch Alkohol zu fällen.

Aus diesem Verhalten ergeben sich einige praktische Anwendungen:

Bei der Fabrikation des Traubenzuckers muss zuletzt eine höhere Temperatur angewendet werden indem man die Gefässe verschliesst.

Der grosse Widerstand, welchen das Dextrin der Wirkung der Schwefelsäure darbietet, liefert ein Mittel, um Rohrzucker und Dextrin zu titriren; es reicht hin, einige Minuten zu kochen, um den Zucker so zu modificiren, dass er auf weinsaures Kupferkali reagirt. Der Dextrin erleidet dabei keine Veränderung.

Bei Bereitung der Bierwürze gehen $^2/_3$ der Stärke in Dextrin über; der enorme Aufwand von Gerste zur Erzeugung eines alkoholarmen Getränkes findet hierin seine Erklärung.

Bei der Fabrikation des Kornbranntweins, wo der Zucker durch gekeimte Gerste erzeugt wird, gehen $^2/_3$ unwiederbringlich verloren.

Unterbricht man die Reaction ehe sie beendigt ist und filtrirt von der Stärke ab, so enthält das Filtrat nur Dextrin und Traubenzucker, welche sich mit Jod nicht mehr blau färben. Um die Quantität der beiden letzteren Körper zu bestimmen, wendet M. das weinsaure Kupferkali an, nach der Bestimmung wird $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure zugefügt und die Flüssigkeit in einem wohl verschlossenen dickwandigen

Glas mehrere Stunden auf 108° erhitzt. Die Reaction ist beendigt, wenn die Menge des Zuckers sich nicht mehr vermehrt. Sie beträgt nun das Dreifache der vorhergehenden Menge. Es sind daher in der Mischung 1 Aeq. Zucker auf 2 Aeq. Dextrin enthalten. Dieses Verhältniss bleibt zu allen Zeiten der Wirkung der Diastas dasselbe.

J. S.

Umwandlung der Weinsäure in Bersteinsäure.

Von Dessaignes.

Compt. rend. L. 759 (16. April 1860).

Vergleicht man die Formeln der Bernsteinsäure, der Aepfelsäure und der Asparaginsäure mit denen der Essigsäure, der Glycolsäure und des Glycocolls, so ergibt sich, dass die Säuren der ersten Reihe in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die der zweiten. Auch die Weinsäure scheint sich der ersteren Reihe anzuschliessen, und wenn man die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure betrachten kann, so lässt sich die Weinsäure als Bioxybernsteinsäure ansehen. Es wäre sicher nicht leicht, die Bernsteinsäure zu überoxydiren, aber es gelang D., die Weinsäure zu reduciren. Jod und Phosphor in dem Verhältniss, wie sie zweifach Jodphosphor bilden, wurden in eine Glasröhre so eingebracht, dass sie durch eine Schicht gepulverter Weinsäure von gleichem Gewicht getrennt waren. Nach Hinzufügen von etwas Wasser wurde die Röhre zugeschmolzen und mehrere Tage im Wasserbad erhitzt; nach Beendigung der Reaction wurde der Röhreninhalt mit etwas Wasser verdünnt und erwärmt, worauf sich Krystalle absetzten, welche durch Schwefelkohlenstoff vom anhängenden Jod befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Aether gereinigt wurden. Sie besassen alle Eigenschaften der Bernsteinsäure; der Sicherheit wegen hat D. die Analyse des Silbersalzes gemacht. Durch Abänderung des Versuchs hofft D. auch die Aepfelsäure zu erhalten; auch beabsichtigt er die Aepfelsäure und die Citronsäure derselben Reaction zu unterwerfen.

Ueber Reduction der Weinsäure zur Aepfelsäure und Bernstein-

säure vermittelst Jodwasserstoffsäure von R. Schmidt siehe Ann. Chem. u. Ph. CXIV. 106. Die Abhandlung trägt das Datum vom 10. März 1860. J. S.

Ueber die Zersetzungsproducte des salpetersauren Tetrāthylammoniumoxyds.

Von Dr. J. Josephy.

J. pr. Chem. LXXIX. 1.

Um zu ermitteln, ob in Betreff der Zersetzungsproducte von substituirten Ammoniaksalzen eine Analogie vorhanden ist mit den gewöhnlichen Ammoniaksalzen, hat der Verf. im Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin salpetersaures Tetrāthylammoniumoxyd der trockenen Destillation unterworfen.

Das genannte Salz wurde in einer tubulirten Retorte nach Ersetzung der atmosphärischen Luft durch Kohlensäure sehr allmälig erhitzt. Es entwickelten sich gelbrothe Dämpfe, die sich in der Vorlage vollständig verdichteten und kein Gas enthielten. Das erhaltene Destillat war schwerflüssig, alkalisch reagirend und zeigte auf der Oberfläche einige Tropfen. Mit Salzsäure versetzt und eingedampft, bildeten sich Krystalle, die als Salmiak erkannt wurden. In der Retorte, die gegen das Ende ziemlich stark erhitzt wurde, blieb Kohle zurück.

Zur Reinigung des Destillats wurde dasselbe einer Rectification unterworfen. Die übergehenden Dämpfe waren anfangs fast ganz weiss und zeigten gegen das Ende einen Stich ins Gelbe. Es blieb wieder ein Rückstand von Kohle.

Im Halse der Retorte zeigten sich nach beendigter Destillation Krystalle, die beim Behandeln mit Salzsäure Kohlensäure, mit Kali Ammoniak entwickelten. Das Destillat zeigte den charakteristischen penetranten Geruch des Cyanäthyls. Ein Theil desselben wurde mit Platinchlorid versetzt. Es entstand ein in Octaëdern krystallisirendes Salz, welches 44,9 Proc. Platin hinterliess, Platinsalmiak enthält 44,3.

Der Verf. schliesst daraus, dass die Krystalle im Retortenhals kohlensaures Ammoniak gewesen sind.

Ein anderer Theil des Destillats wurde mit Kochsalzlösung behandelt und das ausgeschiedene Oel mit einer Pipette abgehoben und der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Resultate stimmen mit der beigefügten Berechnung überein, welcher zwar die Formel C_8H_8N vorgesetzt ist, die aber nur 24 Gewichtstheile Kohlenstoff, also C_4 berücksichtigt. Es ist dies ein Irrthum, welcher natürlich das Cyanäthyl „in den Schatten" stellt. Die oben erwähnten, auf dem Destillat schwimmenden Tropfen wurden nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge erhalten. Der Verf. vermuthet, dass sie die Zusammensetzung C_4H_4 haben, da bei der Zersetzung des Tetraäthylammoniumoxyds Aethylen auftritt. Ausserdem enthielt das Destillat Wasser [1].

E.

Ueber das Verhalten der zerriebenen Stärkekörner gegen kaltes Wasser.

Von Prof. Delffs.

Pogg. Ann. CIX. 648.

Der Verf. hat die neuerdings von Jessen [2]) und Wicke [3]) wieder angeregte Frage, ob die Stärke einen in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil enthalte, eingehend erörtert.

Zuerst macht der Verf. auf die Schwierigkeit des Zerreibens aufmerksam, am besten gelingt es, wenn man die Stärkekörner mit Quarzsand mengt, und soviel Wasser zusetzt, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet; doch auch dann muss man noch stundenlang reiben; offenbar verhindert die äussere Hülle der Stärkekörner die Ein-

---

1) Schneider hat in Pogg. Ann. CIX. 382 das Auftreten des Cyanäthyls in längerer Auseinandersetzung angezweifelt, ohne jedoch darauf aufmerksam zu machen, dass der Verfasser bei der Berechnung des Atomgewichts seiner Substanz ebenfalls das Verhältniss von C_4 zu H_4 zu N angenommen, aber unbegreiflicher Weise selbst nicht bemerkt hat.

2) Pogg. Ann. CVI. 497.

3) Pogg. Ann. CVIII. 359.

wirkung des Wassers; wäre dies nicht der Fall, so müsste schon bei der Darstellung der Stärke alles Lösliche ausgezogen werden.

Den so erhaltenen und mit Wasser verdünnten Stärkebrei lässt man 24 Stunden sich absetzen, nimmt die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, und filtrirt sie durch angefeuchtetes schwedisches Filtrirpapier. Man erhält so eine völlig wasserklare Flüssigkeit, in der sich auch unter dem Mikroskop nicht das geringste entdecken lässt, welches dem Verdacht, dass man es mit einem aufgeschwemmten Stoff zu thun habe, Raum geben könnte.

Bei der Prüfung der auf die angegebene Weise erhaltenen Lösung ging der Verfasser von folgender Betrachtung aus: Die Zusammensetzung der Stärke nach der Formel $C_6H_5O_5$, als einfachster Ausdruck für die relativen Mengen der darin enthaltenen Elemente, ist unzweifelhaft festgestellt. Ist nun die Stärke gleichwohl ein mechanisches Gemenge von einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen Bestandtheil, zwischen deren relativer Menge also kein unveränderliches Verhältniss vorausgesetzt werden darf, so ist diese constante Zusammensetzung der Stärke nur unter der Annahme begreiflich, dass jene beiden Bestandtheile der Stärke ein und dieselbe Elementarzusammensetzung besitzen, welche in der obigen Formel $C_6H_5O_5$ ihren einfachsten Ausdruck findet. Da nun unter den Kohlehydraten nur diejenigen dieser Formel entsprechen und zugleich in kaltem Wasser löslich sind, welche unter dem Collectivnamen Gummi oder Dextrin zusammengefasst werden, so liegt die Vermuthung nahe, dass der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil der Stärke entweder eine neue Varietät dieser Stoffe bilde, oder mit einer bereits bekannten Varietät derselben zusammenfalle.

Der Verf. stellt das Verhalten der kalten Stärkelösung gegen Reagentien mit dem von Dextrin aus drei verschiedenen Bereitungsarten in folgender Tabelle zusammen:

	I	II	III	IV
Jodlösung	keine Färbung	blaue Färbung	blaue Färbung	blaue Färbung
Bleiessig	weisser Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	weisser Niederschlag

	I	II	III	IV
Barytwasser	kein Niederschlag	kein Niederschlag	weisser Niederschlag	weisser Niederschlag
Salpetersaures Quecksilberoxydul	weisser Niederschlag	kein Niederschlag	weisser Niederschlag	kein Niederschlag
Kupferprobelösung	Reduction	Reduction	Reduction	Reduction
Goldchlorid	kein Niederschlag	kein Niederschlag	pfirsichrother Niederschlag	kein Niederschlag

I ist Dextrin, welches durch Malzauszug bereitet ist.
II ist Dextrin, welches durch Schwefelsäure, und
III ist Dextrin, welches durch Rösten bereitet ist.
IV ist der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil der Stärke.

Aus der Vergleichung dieser Reactionen geht hervor, dass der lösliche Bestandtheil der Stärke mit keiner der drei Dextrinarten völlig übereinstimmt, und dass er daher, wenn man ihn überhaupt dieser Gruppe anreihen will, als eine vierte selbstständige Art zu unterscheiden ist. Um diese Annahme zu rechtfertigen, muss jedoch erst noch sein Verhalten zum polarisirten Licht untersucht werden. Lenkt er die Polarisationsebene nicht nach Rechts ab, so ist er nicht den Dextrinen, sondern den Gummiarten beizuzählen.

Der Verf. knüpft schliesslich noch einige Betrachtungen über die physiologische Bedeutung des fraglichen Stoffes und die Bildungsweise der Stärkekörner an. Bildet sich die Stärkesubstanz in engerem Sinne, d. h. der in Wasser unlösliche Körper aus einem im Wasser löslichen Stoffe, so muss natürlich stets noch ein Theil dieses Stoffes gefunden werden. Die unlösliche Stärkesubstanz wäre alsdann als eine isomere Modification des löslichen Stoffes, den man vielleicht zweckmässig Amylogen nennen könnte, zu betrachten.

Nimmt man an, dass die Stärkekörner wie alle organisirten Körper durch Intussusception wachsen, so dringt das lösliche Amylogen durch Endosmose in die Stärkezellen und wird dort zu unlöslicher Stärkesubstanz verarbeitet; hierdurch entscheidet sich auch gleichzeitig die vielfach ventilirte Frage nach dem relativen Alter der äusseren und inneren Stärkmehlschichten, indem die äusseren Schichten als die ältesten angesprochen werden müssten. L.

Wenn man nach dem Verf. 1 Aequivalent Zweifach-Schwe
und 2 Aequivalente Jod in einer Retorte im Kohlensäurestrom (
so erhält man ein gelbrothes Sublimat. Vor diesem Sublimat
sich gewöhnlich dunkelgefärbte, faserförmige Krystalle, die Jodsc
zu sein scheinen.

Das gelbrothe Sublimat löst sich leicht in Schwefelkohl
und in Chloroform; die Lösung giebt schöne Krystalle, deren
der Verf. noch nicht bestimmt hat, da das häufige Auftreten v
krümmten Flächen die Bestimmung erschwert. Sie haben die
der Krystalle des zweifach chromsauren Kalis.

Wasser, Ammoniakflüssigkeit und verdünnte Sodalösung zer
die Krystalle leicht, es geht Jodwasserstoffsäure in Lösung übe
ein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel scheidet sich ab.
Salzsäure zersetzen sie sich unter Abscheidung von Schwefel, d
sung giebt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von zw
Schwefelzinn.

Die Analyse ergab das Verhältniss von Zinn, Jod und Sc
gleich 1 : 2 : 2; mit Rücksicht auf ihr Verhalten zu Reagentien
man die Krystalle als SnSJ, SJ ansehen.

Wie der Verf. meint, scheinen bei Einwirkung von Jod a
nige andere Schwefelmetalle analoge Verbindungen zu entstehen.

r das Jodantimon und die Isomorphie desselben mit dem Jodwismuth.

Von Dr. R. Schneider.

Berl. Acad. Ber. 1860. 56.

Der Verf. hat früher [1]) angegeben, dass man schöne Krystalle eifach Jodwismuth erhält, wenn man ein Gemenge von 1 Aequi- Schwefelwismuth mit 3 Aequivalenten Jod in einem Glaskolben lich so lange und so stark erhitzt, bis derselbe mit dunkelroth- n Dämpfen erfüllt ist. Beim langsamen Erkalten condensirt is Jodwismuth an den Wänden des Kolbens zu grossen schwar- rystallblättern von lebhaftem Metallglanz.

Auf ähnliche Weise kann man auch, das Jodantimon in grösse- ätterförmigen Krystallen erhalten. Erhitzt man ein Gemenge Aequivalent Schwefelantimon mit 3 Aequivalenten Jod in einem 1, so verdichtet sich im oberen Theil des Kolbens ein orange- , aus Blättchen und Nadeln bestehendes Sublimat, welches früher enry und Garot als besondere Verbindung von der Formel , beschrieben worden ist. Gleichzeitig bilden sich im unteren des Kolbens grosse mohnrothe Blätter von Jodantimon. Es ies, wie schon Niklès angegeben hat, dünne, sechsseitige Ta- leren Form genau mit der des Jodwismuths übereinstimmt.

Das Jodantimon löst sich nicht leicht aber vollständig in Schwe- lenstoff, aus der Lösung erhält man es beim Erkalten in sechs- n Blättern von etwas hellerer Farbe als die durch Sublimation enen sind. Aetzende und kohlensaure Alkalien entziehen dem timon schnell den ganzen Jodgehalt unter Abscheidung von rei- ntimonoxyd. Mit den Jodmetallen der positiven Metalle bildet e Reihe sehr schöner Doppelsalze, die jetzt im Laboratorium erf. genauer untersucht werden.

L.

Berl. Acad. Ber. 1856, 469. — Pogg. Ann. XCIX, 470. — Ann. Ch. Pharm. CI. 66. — J. pr. Chem. LXX. 119. — Chem. Centr. 1857. 57.

Ueber Wismuth- und Antimonjodosulfuret.

Von Dr. R. Schneider.

Berl. Acad. Ber. 1860. 57.

Bei Gelegenheit der Mittheilung über Darstellung des Jodwismuths hat der Verf. schon angegeben, dass nach beendigter Sublimation ein spröder, krystallinisch-strahliger Rückstand bleibt, der Wismuth, Jod und Schwefel enthält. Es ist dieser Rückstand theils Jodwismuth, theils eine nach der Formel $BiJS_2$ zusammengesetzte Verbindung. Diese findet sich in der Masse des Jodwismuths in der Form kleiner, glänzender, stahlgrauer Krystallnadeln eingelagert, und kann daraus durch verdünnte Salzsäure, die das Jodwismuth auflöst, leicht ausgesondert werden.

Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man in schmelzendem Jodwismuth soviel pulverisirtes Schwefelwismuth auflöst, als jenes aufzunehmen vermag. Beim Erkalten scheiden sich in der Masse zahlreiche Krystalle der neuen Verbindung ab, die vom Jodwismuth leicht durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können.

Man kann diese Verbindung als Wismuthjodosulfuret ($BiJS_2$) bezeichnen, jedoch kann man sie auch als aus 1 Aequivalent Jodwismuth und 2 Aequivalenten Schwefelwismuth $= BiJ_3, 2BiS_3$ zusammengesetzt betrachten. Mit dem Wismuthglanz hat sie äusserlich viel Aehnlichkeit. In ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien ist sie dem früher vom Verfasser beschriebenen Wismuthchlorosulfuret ($BiClS_2$) äusserst ähnlich.

Ganz auf dieselbe Weise erhält man das Antimonjodosulfuret. Die Krystalle desselben besitzen lebhaften Metallglanz, sind von dunkelrothbrauner Farbe, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend, und geben ein dunkelrothes Pulver. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen des Rothspiessglanzerzes, und kann man sie auch als solches betrachten, indem der Sauerstoff durch Jod vertreten ist.

Ihre Zusammensetzung ist $SbJS_2$ oder $SbJ_3, 2SbS_3$.

Der Verf. ist damit beschäftigt, aus dieser Verbindung Rothspiessglanzerz darzustellen.

Die Methode der Darstellung zeigt, dass die schmelzenden Chlor- Jod- und Bromverbindungen vortreffliche Lösungsmittel für die entsprechenden Schwefelverbindungen sind. Diese letzteren scheiden sich aus solchen Lösungen entweder unverändert, und dann bisweilen sehr schön krystallisirt (z. B. Einfach-Schwefelzinn) wieder ab, oder sie bilden — und dies ist häufiger der Fall — krystallisirte Verbindungen nach Art der eben beschriebenen.

L.

Ueber eine neue Verbindung des Wismuths mit Jod und Sauerstoff.

Von Dr. R. Schneider.

Berl. Acad. Ber. 1860. 59.

Bei Versuchen, durch anhaltendes Erhitzen von derbem Jodwismuth in einem lose bedeckten Tiegel dasselbe in grösseren Krystallen darzustellen, erhielt der Verf. unter einer Schicht von krystallinischem Jodwismuth eine schön kupferrothe Masse, die aus kleinen glänzenden Krystallblättchen bestand. Durch wiederholte Versuche verwandelte der Verfasser allmählig einen grossen Theil des angewandten Jodwismuths in diese rothe Substanz. Am Boden des Tiegels wurde eine dünne Schicht von gelbem, krystallinisch-blättrigem Wismuthoxyd gefunden, was vermuthen liess, dass auch die rothe Substanz durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs entstanden sei. Durch die Analyse ist diese Ansicht bestätigt worden, die Substanz ist = $BiJO_2$, entspricht also dem vom Verf. beschriebenen Wismuthjodosulfuret [1], in dem der Schwefel durch Sauerstoff vertreten ist. Der Verfasser giebt ihr den Namen Wismuthoxyjodid (oder vielleicht richtiger Wismuthjodoxyd), doch lässt sie sich auch als BiJ_3, $2BiO_3$ betrachten.

Die Eigenschaften dieser Verbindung: Es sind glänzende, kupfer-

---

1) Diese Zeitschr. III. pag. 388.

rothe, rhombische Blätter, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich sind. Bei Luftabschluss erhitzt, sind sie zum Theil unzersetzt sublimirbar. Bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt geben sie Jod ab, und hinterlassen gelbes, krystallinisches Wismuthoxyd. Von kaltem oder siedendem Wasser werden sie nicht merkbar angegriffen, auch verdünnten Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien widerstehen sie hartnäckig. Durch ein Gemenge von Kalilösung und Schwefelammonium werden sie unter Abscheidung von Schwefelwismuth zersetzt. In Salzsäure lösen sie sich schon in der Kälte mit gelber Farbe, von Salpetersäure werden sie unter Abscheidung von Jod zersetzt. L.

Ueber die Benutzung der Schwefelsäure des Gypses.

Von A. Marguerite.

Compt. rend. L. 760 (16. April 1860.)

Wird Chlorkalium oder Chlornatrium mit schwefelsaurem Blei in gleichen Aeq. so lange der Rothglühhitze ausgesetzt, bis sich keine Dämpfe von Chlorblei mehr entwickeln, und die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, so erhält man ein schwefelsaures Salz in Lösung und einen unbedeutenden Rückstand von schwefelsaurem Blei.

Wird das condensirte Chlorblei mit in viel Wasser suspendirtem Gyps, Bittersalz oder Meereswasser in Berührung gebracht, welches schwefelsaure Salze gelöst enthält, so erhält man wieder unlösliches schwefelsaures Blei und lösliche Chlorüre, welche durch Waschen entfernt werden. Die Umsetzung findet nach folgendem Schema statt:

$$NaCl + PbOSO_3 = NaOSO_3 + PbCl$$
$$PbCl + MOSO_3 = PbOSO_3 + HCl,$$

es bedeutet hier M die Base des löslichen schwefelsauren Salzes. Auch schwefelsaures Eisen und schwefelsaure Thonerde würden sich zu dieser Reaction eignen. Bei der Umwandlung des Chlorbleis ist der Verlust von Blei durch das Waschwasser sehr gering. Die Wiederherstellung des schwefelsauren Bleis ist, wie man leicht sieht, die Basis der Operation. Der Zug des zu benutzenden Ofens soll daher so

eingerichtet werden, dass sich das Chlorblei leicht verflüchtigen und auch leicht wieder condensiren kann. Der Apparat erhält bei wenig Tiefe eine breite Sohle. J. S.

Ueber die Gährung der Schleimsäure.

Von *A. Rigault.*

Compt. rend. L. 782 (23. April 1860.)

Man kann die Schleimsäure betrachten als Citronsäure + 2 Aeq. Wasser; beide Säuren zerlegen sich beim Erhitzen mit Kali in 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Essigsäure. Bei der Gährung scheint die Schleimsäure in der That vorzugsweise Essigsäure zu bilden. R. setzte 200 Gr. schleimsauren Kalk, $1^1/_2$ Liter Wasser, 15 Gr. Hühnerfleisch und 50 Gr. kohlensauren Kalk einer Temperatur von 25° — 35° C. aus. Nach 24 Stunden trat Gährung ein, steigerte sich und verlief dann ganz regelmässig während mehrerer Tage. Die Gase, welche sich dabei entwickelten, bestanden aus Kohlensäure und wechselnden Mengen von Wasserstoff. Das durch die Gährung entstandene Kalksalz wurden mit Schwefelsäure zerlegt und der fraktionirten Destillation unterworfen. Es giengen Essigsäure und Buttersäure über. Es ist

$$3(C_{12}H_{10}O_{16}) = 3(C_4H_4O_4) + C_8H_8O_4 + 16CO_2 + H_{10}.$$

Die geringe Menge der gebildeten Buttersäure und ihr spätes Auftreten veranlassen R. sie als das Produkt einer secundären Gährung zu betrachten, und die Umsetzung der Schleimsäure in folgender Weise aufzufassen

$$2(C_{12}H_{10}O_{16}) = 4(C_4H_4O_4) + 8CO_2 + H_4.$$

R. beabsichtigt die Veränderung der Paraschleimsäuren, der Zuckersäuren aus dem Rohrzucker, Traubenzucker und dem Mannit, sowie der aus Milchzucker, Gummi und Schleim erhaltenen Schleimsäuren zu untersuchen. J. S.

Ueber die Abwesenheit des Ozons im oxydirten Terpentinöl

Von Aug. Houzeau.

Compt. rend. 829 (30. April 1860.)

Wenn Terpentinöl, welches die Eigenschaft hat Eisenvitriol zu oxydiren und Indigglösung zu entfärben, destillirt wird, so wird das Destillat und der Rückstand unwirksam. Um zu entscheiden, ob diese Veränderung durch Entwicklung von Ozon oder durch die Wärme bewirkt wird, destillirte H. das wirksame Terpentinöl ohne Anwendung von Wärme durch Evacuiren eines geeigneten Apparats. Der Rückstand behielt hierbei seine volle Wirksamkeit, was nicht der Fall sein könnte, wenn das Terpentinöl Ozon absorbirt enthalten hätte, da man nicht annehmen kann, dass dieser im Vacuum zurückblieb, während ein Theil des Oels überdestillirte.

Durch Destillation erhielt H. aus dem wirksamen Terpentinöl ein Gas, welches in seinen Eigenschaften mit dem Kohlenoxyd übereinstimmt, das aber einer weiteren Untersuchung bedarf. Ein Liter Terpentinöl gab nahezu ein Liter Gas. Bei der Bestimmung der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff des Terpentinöls fand H., dass es im Verlauf der Zeit vom 14. Aug. bis 25. Sept., während welcher Zeit ihm verschiedene Male frische Menge Sauerstoff dargeboten wurden, nicht weniger als sein 16faches Volum absorbirt hatte.

J. S.

Ueber die sauren Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

Von T. L. Phipson.

Compt. rend. L. 694.

Der Verf. hat nach langen Untersuchungen über das mangansaure und übermangansaure Kali gefunden, dass das letztere Salz nichts anderes ist, als doppelt mangansaures Kali, entsprechend dem doppelt chromsauren oder dem wasserfreien sauren schwefelsauren Kali. Alle diese Salze sind wasserfrei, und krystallisiren in Formen, die vom rhombischen Prisma abgeleitet sind.

Der Verf. hat mehr als zwanzig Analysen des unter dem Na-
n übermangansaures Kali bekannten Salzes gemacht. Obgleich
sserfrei, zieht dieses Salz aus der Luft etwas Feuchtigkeit an, und
an im Wasserbade über 1,5% Wasser abgeben; dieses Wasser ge-
rt nicht zu seiner Constitution. Um das Salz zu analysiren, muss
in es daher pulvern, und bei 100° vollständig trocknen. In dem
vorbereiteten Salz fand der Verf. bei der Bestimmung des Man-
ns, des Kali's und des Sauerstoffs stets die durch die Formel

$$KO,(MO_3)^2$$

forderten Zahlen.

Das doppelt mangansaure Kali bildet eine purpurrothe Auflö-
g, setzt man einen Ueberschuss von Kali hinzu, so geht sie in
tnes mangansaures Kali ($KoMo_3$) über. Der doppelt mangansaure
ryt ist löslich, das neutrale Salz bildet einen violetten Niederschlag
m entsprechend giebt das saure mangansaure Kali mit Barytsalzen
inen Niederschlag, während das mangansaure Kali einen violetten
ederschlag giebt. Ein kohlensäurefreier Luftstrom verändert das
ngansaure Kali nicht, während die Kohlensäure ihm Kali entzieht,
d es in saures Salz überführt:

$$2KO, MnO_3 + CO_2 = KO, CO_2 + KO, (MnO_3)^2$$ [1]

Die Lösung geht dabei von grün in roth über. Alle Säuren
rken ebenso auf das mangansaure Kali.

Die Mangansäure ist also nach dem Verf. der Körper, den man
i jetzt Uebermangansäure genannt hat. Man erhält sie aus dem sau-
n mangansauren Kali oder Baryt. Sie ist eine sehr schwache Säure,
i nicht einmal die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus-
ibt, im Gegentheil, die Kohlensäure treibt sie theilweise aus ihren
rbindungen. L.

---

1) Bei der Wiederholung dieser Reaction wurde in allen Versuchen, deren wir etwa 10, theils mit gewöhnlicher Natronlauge, theils mit nach Schubert dargestelltem chemisch reinem, vorher geschmolzenem Kali einerseits und mit ausgeglühtem kohlensauren Natron entwickelter und gewaschener Kohlensäure andrerseits anstellten, ein verhältnissmässig bedeutender brauner Niederschlag abgeschieden, wodurch wir vorläufig die Ansicht gewonnen haben, dass die Wirkung der Kohlensäure nicht diejenige sei, die der Verf. annimmt. D. Red.

Darstellung der phosphorigen Säure.

Von H. Schiff.

Ann. Ch. Pharm. ClV. 200.

Wenn man Phosphor in eine Lösung von Kupfervitriol legt, so überkleidet derselbe sich, wie Wöhler zeigte, alsbald mit Krystallen von metallischem Kupfer, welches nach Böttcher allmählig in schwarzes Phosphorkupfer übergeht. Nimmt man die Operation bei möglichstem Luftabschluss vor, und sorgt durch Einlegen von Krystallen für beständige Erneuerung der Salzlösung, so erhält man zuletzt eine sehr saure Flüssigkeit, welche nur Schwefelsäure und phosphorige Säure enthält. Die Umsetzung findet nach der Gleichung:

$$3SCu_2O_4 + 4P + 3H_2O = 2PCu_3 + 2PH_3O_3 + 3SH_2O_4$$ [1])

statt.

Der Verf. hat schon, als Böttcher ihm zuerst die Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus Cyankalium und Phosphorkupfer zeigte, versucht, diese Umsetzung zur Darstellung reiner phosphoriger Säure zu benutzen, doch wollte es ihm nicht gelingen, die Schwefelsäure durch fractionirte Destillation abzuscheiden. Er hat nun jetzt gefunden, dass, wenn man einen Theil der Säuremischung mit Kalk oder Baryt grade neutralisirt, und man dann den Rest der Flüssigkeit zugiesst, nach mehrtägigem öfterem Umschütteln eine von Schwefelsäure freie Lösung von phosphoriger Säure erhalten wird. Den wievielten Theil des Gemisches man neutralisiren muss, findet man, da das Mengenverhältniss der Säuren in der Mischung nicht dem Verhältniss 2:3 entspricht, schnell durch einige im Reagensrohr auszuführende Vorversuche. L.

---

1) O = 16, S = 32.

Untersuchung einer Anthracitkohle.

Von Dr. Hilkenkamp und Dr. Kemper.

Arch. Pharm. CLI. 147.

› Verf. haben die in den Kohlenflötzen des Pirsberges bei
:k gewonnenen Kohlen untersucht.

ist die gewonnene Kohle eine Anthracitkohle, giebt beim
en wenig Rauch, braucht starken Zug, und backt nicht zu-
wesshalb sie nur in grösseren Stücken anwendbar ist. Sie
zwei Stellen des Berges, am Lechtinger- und am Hase-Stollen
. Beide Stollen liefern harte und weiche Kohlen; das spec.
wankt zwischen 1,55 und 1,63.

› Analyse ergab:

	Weiche Stückkohle vom Hasestollen	Harte Stückkohle vom Hasestollen	Weiche Stückkohle vom Lechtingerstollen	Harte Stückkohle vom Lechtingerstollen
r	86,92	84,95	88,23	86,59
r	1,83	1,90	2,01	1,76
}	1,66	0,59	0,00	0,52
	3,73	5,40	3,44	3,95
	2,08	3,72	3,15	3,53
	3,78	3,44	3,85	3,65

L.

Ueber die Darstellungsarten der Jodsäure.

Von H. Kämmerer.

J. pr. Chem. LXXVIIII. 94.

r Verf. hat im Laboratorium des Prof. Erdmann die ver-
n Methoden zur Darstellung der Jodsäure einer Prüfung un-
ı; er findet, dass bei kleinen Mengen (5—10 Gr. Jod) die
n mit Salpetersäure am vortheilhaftesten ist, um grössere

Quantitäten darzustellen, räth er, Jod in heisser, gesättigter Barytlösung aufzulösen. Den sich abscheidenden jodsauren Baryt trennt man durch Filtration, und leitet durch das Filtrat Chlor, wodurch alles im Jodbarium enthaltene Jod zuerst äusserst fein vertheilt abgeschieden und dann vollständig oxydirt wird. Die Jodsäure gewinnt man alsdann durch Fällung des Baryts mit Schwefelsäure. Die auf beide Weise erhaltene Jodsäure muss man durch mehrmaliges Umkrystallisiren und jedesmaliges Auswaschen der gepulverten Krystalle mit absolutem Alkohol reinigen, die aus der ersten Darstellung um sie von Salpetersäure, die aus letzterer um sie von der Schwefelsäure zu befreien.

L.

Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch glühendes metallisches Kupfer.

Lautemann (Ann. Ch. Pharm. CXIII. 238) hat seine früheren Versuche [1]) über die Fähigkeit des glühenden metallischen Kupfers Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren, wiederholt und gefunden dass vollkommen reines metallisches Kupfer keine Reduction der Kohlensäure zu bewirken im Stande ist, auch wenn es als poröse schwammige Masse, durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd mit Wasserstoffgas erhalten angewendet wird. Das zu seinen früheren Versuchen benutzte schwammige Metall war aus Kupferhammerschlag mit Salpetersäure und Reduction der geglühten Masse durch Wasserstoff bereitet, während das zu den neuen Versuchen dienende aus reinem Kupfervitriol erhalten war.

Lautemann bestätigt die Angabe Perrot's [2]), dass nur unreines, Eisen oder Messing haltiges Kupfer [3]) reducirend auf die Kohlensäure wirken könne.

E.

---

1) Ann. Ch. Pharm. CIX. 201.

2) Ann. Ch. Pharm. CIX. 204 & Compt. rend. XLVIII. 53.

3) Ich habe öfter metallisches Kupfer zu untersuchen Gelegenheit gehabt, welches Zinn enthielt.

E.

Ueber die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

D. Mendelejeff hat (Ann. Ch. Pharm. CXIX. 165) eine ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht, wodurch er zu dem Resultat gelangt, dass mit dem Steigen des Aequivalents bei Homologen der Ausdehnungscoëfficient sinkt.

Indem wir in Betreff der Details auf die Abhandlung selbst verweisen, führen wir als Beispiel die Ausdehnungscoëfficienten einiger Reihen an:

	Ausdehnungs-coefficient bei 20°	Ausdehnungs-coeffiicient bei 100°	
Ameisensäure	0,001204	0,00128	(nach Kopp)
Essigsäure	0,001110	0,00120	
Propionsäure	0,001087	0,00110	
Buttersäure	0,001019	0,00105	
Valeriansäure	0,000978	0,00104	

	Ausdehnungs-coefficient bei 0°	
Jod-Methyl	0,002637	(nach Pierre)
Jod-Aethyl	0,002251	
Jod-Amyl	0,001416	(Kopp)

L.

Ueber Selensäure und einige selensaure Salze.

Emil Wohlwill hat (Ann. Ch. Pharm. CXIV. 169; — Diss. inaug. Göttingen 1860) Untersuchungen über die Darstellung und die Eigenschaften der Selensäure und ihrer Salze, sowie über den Isomorphismus derselben untereinander und mit den schwefelsauren Salzen veröffentlicht. Wir führen daraus nur an, dass er die Selensäure darstellt, indem er selenige Säure durch Chlor oxydirt, mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigte, und das selensaure Kupferoxyd durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Kupferchlorid trennte. Das selensaure Kupferoxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. L.

Anomales Eisenoxydhydrat.

H. Schiff (Ann. Ch. Pharm. LXIV. 199) hat ein Eisenoxydhydrat untersucht, welches 15 Jahre bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser aufbewahrt worden war. Dasselbe hatte unter Wasser eine ziegelrothe Farbe, an der Luft getrocknet nahm es die blutrothe Farbe des gepulverten Rotheisensteins an. Es setzte sich in Wasser leicht ab, von Krystallisation war nichts zu bemerken, in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure war es in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen schwierig löslich. Das an der Luft getrocknete Pulver verlor beim Glühen 11% Wasser, ohne seine Farbe wesentlich zu ändern. Der Wassergehalt entspricht der Verbindung $F_2O_3 + HO$.

L.

Nitrobenzol aus Terpentinöl.

Wenn man nach *H. Schiff* (Ann. Ch. Pharm. CIV. 201) die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhaltene harzige Substanz und die gleichzeitig entstehende orangefarbene Flüssigkeit bei gelinder Wärme eindampft, so erhält man eine dunkelgelbe, in der Kälte erhärtende Masse, die sich beim Erhitzen stark aufbläht. Mengt man dieselbe mit Quarzsand und unterwirft sie der trockenen Destillation, so erhält man als Destillat Wasser von stark saurer Reaction und ein fast gleiches Volumen einer braunen ölartigen Flüssigkeit. Die bei der Destillation dieses Oeles zwischen 200 und 220° übergehenden Antheile bestehen zum grössten Theil aus Nitrobenzol. Der Verf. hat dasselbe mittelst Zink und Salzsäure in Anilin übergeführt und dieses durch seine Reactionen mit Chromsäure und Chlorkalk erkannt.

Das bei Einwirkung der Salpetersäure zuerst entstehende Harz, welches Caillot als stickstofffrei beschreibt, konnte der Verf. nicht frei von Salpetersäure erhalten. Wenn es auch auf Lakmus gar nicht mehr sauer reagirte, gab er bei der Destillation doch geringe Mengen von Nitrobenzol.

L.

Eine geschwefelte Antimonsäure.

[.] *Schiff* hat (Ann. Ch. Pharm. CXV. 202) das von Ram-
erg schon früher als Verbindung von Kaliumsulfantimonat mit
ntimoniat beschriebene Salz untersucht; er hat in dem über
lsäure getrocknetem Salz nur 1 Molekül Wasser gefunden,
l Rammelsberg deren 2 fand. Er betrachtet dasselbe als

$_2S + H_2O$, also als ein antimonsaures Salz, wobei in der An-
ure 2O durch 2S vertreten sind [1]). L.

Ueber Bildung von essigsaurem Kalk.

. *Lade* (Schw. Zeitschr. f: Pharm. V. 89) beobachtete an
nglasirten Thondeckel eines Gefässes, in welchem mit Essig
achte Früchte längere Zeit aufbewahrt wurden, lange seiden-
de Krystallnadeln, welche Aehnlichheit mit Benzoesäure hatten.
ersuchte sie näher und fand, dass sie aus essigsaurem Kalk be-
. Diese Krystalle unterscheiden sich vom gewöhnlichen essig-
Kalk dadurch, dass sie luftbeständig sind, sich in Weingeist
sen, bis 120° erhitzt, sich nicht verändern und kein Krystal-
swasser enthalten.

ie Töpferwaaren der dortigen Gegend (in der Schweiz) sind
em Thon gefertigt, der viel Kalk enthält. Dessenungeachtet
it die Einwirkung der Dämpfe einer so schwachen Essigsäure,
: gewöhnliche Essig ist, auf gebrannten kalkhaltigen Thon auf-
L.

Ueber die Darstellung der Aluminiumbronze.

'rof. *Bolley* theilt (Schw. pol. Zeitschr. V. 16) mit, dass er
oratorium des Polytechnikums von den Herren *Meyer* und
er die Versuche von Benzon, durch Erhitzen von Kupferoxyd,

---

[1]) lehr Wahrscheinlichkeit dürfte die Formel $\left.\begin{matrix}SbO\\K_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S_2\\O\end{matrix}$ haben, worin das Radi-
al der Antimonsäure unverändert bleibt, was weitere Untersuchungen na-
lrlich erst entscheiden müssen.

Thonerde, Thierkohle und etwas metallischem Kupfer Aluminiumbro
zu erzeugen, habe wiederholen lassen. In beiden Fällen war d
Kupfer geschmolzen, die Thonerde aber nicht reducirt; nur in dem
nen Fall zeigte sich beim Auflösen des Kupfers in diesem eine
wägbare Spur Thonerde. L.

Vereinfachte Darstellung des Selens aus dem Selenschlam mancher Schwefelsäurefabriken.

Liebe gibt (Arch. Pharm. CLI. 150) eine neue Methode
nach der er das Selen gewinnt. Er schliesst den Schlamm mit K
nigswasser auf, treibt dasselbe durch Erhitzen mit Schwefelsäure a
wäscht dann den Rückstand mit Wasser aus und neutralisirt mit ko
lensaurem Natron. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, dann
Salmiak gemengt und schwach erhitzt, bis das Salz vollkommen ro
braun geworden ist, wobei Stickstoff und Salmiak, aber keine bem
kenswerthe Menge Selen entweicht. Die braune Masse wird auf
löst und filtrirt, wobei das Selen auf dem Filter zurückbleibt.

L.

Ueber salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Rammelsberg hat (Pogg. Ann. CIX. 377) das Doppel
beschrieben, welches aus der gemeinschaftlichen Auflösung von salp
tersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak auskr
stallisirt. Es sind kleine, farblose, durchsichtige Krystalle, die de
zweigliedrigen System zugehören. Zwei Analysen geben:

	I.	II.
Salpetersäure	34,55	34,52
Quecksilberoxydul	45,40	45,27
Ammoniumoxyd	—	11,12

Hiernach ist das Salz: $(Hg_2ONO_5 + 2AmONO_5) + 5aq$.

3 At.	Salpetersäure	2025,0	34,68
1 „	Quecksilberoxydul	2601,2	44,55
2 „	Ammoniumoxyd	650,1	11,14
5 „	Wasser	562,5	9,63
		5838,7	100,00

L.

---

ber das Auftreten von Pentagondodekaederflächen an Alaunkrystallen.

R. *Weber* hat gefunden, dass man Alaunkrystalle mit diesen n, die sich nie an allen 4 Ecken, sondern nur an zwei gegenü- enden finden, erhält, wenn man den Alaun aus recht concentrir- lzsäure auskrystallisiren lässt. L.

Farbloser Kautschukfirniss.

Prof. *Bolley* giebt (Schw. pol. Zeitschr. V. 16) an, dass man Auflösen von Kautschuk in Benzin einen dünnflüssigen farblo- irniss erhält. Derselbe trocknet leicht, ist nicht spröde, glänzt und lässt sich in sehr dünnen Schichten auftragen. Zu seiner ung kann man rohes Benzin, d. h. ein Gemisch der sogenann- ichtöle von der Theerdestillation anwenden. Man lässt den huk in Schwefelkohlenstoff zu einer Gallerte aufquellen, und lese in Benzin; durch Destillation im Wasserbade entfernt man chwefelkohlenstoff. Der Kautschuk löst sich auch direct in Ben- och langsam. L.

---

uch der organischen Chemie von H. Limpricht. Braun- weig bei C. A. Schwetschke u. Sohn 1860.

uch der organischen Chemie mit besonderer Rücksicht Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und ndwirthschaft, von J. E. Schlossberger. Leipzig u. Hei- berg, C. F. Winter'sche Verlagshandlung 1860.

Bei der Vergleichung dieser beiden Werke bezüglich der stylisti- Fassung des Stoffes fällt sogleich ein grosser Unterschied in ugen. Das Buch von Limpricht ist in der Sprache kurz, in ngaben ziemlich präcis und in dem speciellen Theil wenigstens llständig, als man von einem Werk dieses Umfangs nur erwar- rf; das Werk von Schlossberger dagegen gar oft breit, in g. angenehmen erzählenden Weise von Berzelius gehalten n der Angabe wichtiger Dinge oft sehr kärglich. Bei fast allen

organischen Säuren vermisst man z. B. eine kurze Angabe der Zusammensetzung und des Verhaltens der wichtigeren Salze, bei der Gerbsäure wird es dem Studirenden schwer fallen zu entscheiden, ob mit der Formel, welche die Spaltung dieser Säure darstellt, auch die Molecularformel gemeint ist; die Anführung der Formel eines Salzes hätte jeden Zweifel entfernt. Bezüglich der Basicität vieler Säuren ist es oft schwierig oder ganz unmöglich, sich in dem Werk Auskunft zu verschaffen, ein Mangel, der gelegentlich recht ärgerlich werden kann. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass Abkürzungen wie $\overline{\text{O}}$NaO für oxalsaures Natron u. dgl. durchaus zu verwerfen sind. Hält, wie es der Fall zu sein scheint, Sch. die Oxalsäure für eine zweibasische Säure, so ist eine solche Abkürzung ganz geeignet, den Anfänger oder den Nichtchemiker, der sich des Werkes nur zum gelegentlichen Nachschlagen bedient, über die Ansichten des Autors zu verwirren. Auch die Erweiterung der früheren Separatnomenclatur kann man nicht als ein Verdienst um die Wissenschaft anerkennen. Es wird immer ein missliches Unternehmen bleiben, die von der Mehrzahl der Chemiker gebrauchte Nomenclatur durch ein Lehrbuch abändern zu wollen; der Autor thut weder dem Studirenden noch sich selbst einen Gefallen, und Nomenclaturkandidaten wie Alkyle, Ester, oder Sprachgereinigte wie Musterformel, Musterreaction werden leicht durch ihr isolirtes, unbeachtetes Dasein zur komischen Seite des Werkes, mit dem sie geboren sind. Eine ebenso sonderbare Grille, die übrigens andere Chemiker mit S. gemein haben, ist die Neigung und Liebe zu den sog. sinnigen Vergleichen; das sinnige Vergleichen der homologen und heterologen Reihen mit einem aufgelegten Kartenspiel, und das sinnige Vergleichen der Elemente mit den Vokalen und der Radikale mit den Diphongen ist aber weder sinnig, noch richtig, man kann höchstens Polonius darüber sagen lassen:

„Klingts auch wie Unsinn, ist doch Methode drin."

Anerkennenswerth ist, dass S. dem Drang der Umstände nachgegeben und der typischen Betrachtungsweise eine ziemlich umfangreiche Besprechung gewidmet hat. Dass er ausschliesslich nur der Gerhardt'schen Betrachtungsweise und nicht auch der neueren, weiter fortgebildeten Ansichten gedenkt, beweist, dass er sehr con-

servativ disponirt ist. Seine etwas verspätete Bewunderung des Gerhardt'schen Systems macht ihn aber blind für dessen Fehler und ungerecht gegen die neueren Ansichten, deren abenteuerliche Auskunftsmittel er tadelt, indem sie — horribile dictu — gemischte Typen zulassen. Die Zurückführung von Verbindungen auf einen einfachen Typen ist aber, ganz abgesehen von andern Gründen, durch die Complicirtheit der eingeführten Radikale oft viel weniger einfach, als die Zurückführung auf combinirte Typen mit einfachen Radikalen. In der That sind aber die von Gerhardt gebrauchten doppelten Typen (doppelter Ammoniaktypus) und der Ammoniumoxydhydrattype nichts anderes als combinirte Typen. Was S. über die Gerhardt'sche Classification sagt, hat gegenwärtig wenig Anwendung mehr, da kein Chemiker der Classificationsweise Gerhardt's mehr in aller Strenge folgt. S. bemerkt übrigens ganz richtig, dass G. das genetische Classificationsprincip nicht streng durchgeführt hat, indem man in dem System die Aethylkörper nicht in der Essigsäurereihe, und die Methylkörper so überaus entfernt von der Formylreihe trifft, während doch die Glieder der letzteren sich unmittelbar aus dem ersteren ableiten. Eine streng consequente Befolgung dieses Princips könnte freilich zuletzt zur Frage führen, warum trifft man nicht die Ameisensäure bei der Ameise, von der sie sich doch so direct ableitet? Eine dauernde und rationelle Classification kann sich der Hauptsache nach nur auf die homologen Reihen stützen, da sich alle anderen Classificationsprincipien bei der raschen Entwicklung der organischen Chemie in verhältnissmässig kurzer Zeit ändern müssen. Wie im Uebrigen die homologen Reihen in die Chemie gekommen sind, das erfährt man weder aus dem Buch von Schlossberger, noch aus dem von Limpricht. Die Typen hat Gerhardt, die Atomvolumina hat Kopp eingeführt, aber die progressiven Reihen hat man eingeführt. Was die Gründlichkeit und Treue der historischen Forschung, die Gerechtigkeit der Kritik und Freiheit des Urtheils betrifft, so stehen beide Werke dem von Kekulé weit nach. Auch in dem, was Sch. S. 51 über die Ausdehnung des Gesetzes der Siedepunktsdifferenzen sagt, erkennt man nicht den gewissenhaften Forscher.

Der allgemeine Theil des Buches von L. lässt nicht minder zu wünschen übrig, als der von Sch., namentlich sind die physikalischen

und neben der Tabelle, die dergleichen Correctionen erleichter
hätte die vielleicht ebenso wichtige Tabelle der Ausdehnung de
sers stehen können; er hätte Raum gewonnen, um das Verhalt
ganischer Körper gegen die Wärme etwas ausführlicher und g
cher zu behandeln, und auch der optischen Eigenschaften zu
ken, denn das, was in dem Buche hierüber zu finden ist, genüg
auch den bescheidensten Ansprüchen. Die Aufgabe des Che
besteht gegenwärtig nicht allein in der Untersuchung der Zusa
setzung und Verwandlung der Substanzen, in dem Nachweis, d
Körper A, B und C in demselben Verhältniss zu einander steh
die Verbindungen D, E und F und in der Lösung ähnlicher Pr
die immer von der grössten Wichtigkeit und dem höchsten In
bleiben und vorzugsweise das Gebiet der Chemie constituiren v
sondern durch die zunehmende Verschmelzung von Chemie un
sik sind eine Menge Aufgaben in die Hände der Chemiker geleg
den, die man früher mehr geneigt war, dem Physiker zu über
und für deren Lösung die angehenden Chemiker sich besser vo
ten müssen, als es im Allgemeinen bis jetzt geschah. Die Be
bung der Elementaranalyse hat Ref. ungebührlich ausgedehnt g
weil doch kein Anfänger nach dieser Beschreibung wird arbeite
nen, und andere wichtige Capitel gegen diesen Lieblingsgege
verkürzt wurden. Für ein allgemeines Lehrbuch der Chemi
man sich begnügen, nur die Umrisse der Analyse wiederzu
Bezüglich einiger Privatansichten wollen wir mit Herrn L. nic

Der specielle Theil des Limpricht'schen Buches ist vortreff-
und Ref. könnte es nicht über sich gewinnen, seine unbedingte
rkennung durch Rügen nicht wesentlicher Nebensachen zu beein-
htigen. L. hat diessmal eine von der in seinem Grundriss befolgten
eichende Classification gewählt, und eine Fülle von Material zusammen-
rdnet. Sehr wünschenswerth wäre gewesen, dass L. seinem Werke ein
rimistisches Register beigegeben hätte, man vermisst dies ungern in
m Buch, das sich zum Nachschlagen und Nachlesen sehr gut eig-
nd das kein Chemiker gern entbehren wird. Möge Hr. Limpricht
zweiten Theil recht bald folgen lassen.

Auch der specielle Theil des Schlossberger'schen Werkes
ngleich schätzenswerther als der allgemeine Theil desselben. Im
gleich mit der früheren hat die vorliegende Auflage bedeutend ge-
nen. Die Eintheilung des Stoffes ist besser, die homologen Reihen
en eine ausgedehntere Anwendung gefunden, und die typische Be-
htungsweise hat sich dabei stark geltend gemacht. Der Verfasser
nt die Abtheilungen des speciellen Theils seines Werkes Bilder,
it aber der Leser nicht in Versuchung komme, sich unter diesen
lern etwas unrichtiges vorzustellen, wollen wir ihm einige dersel-
vorführen.

1. Bild. Kohlenstickstoffradicale oder Cyanverbin-
gen.

2. Bild. Die organischen Radicale von dem Typus
und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; handelt von den Säuren mit Ausnahme der den Al-
olen entsprechenden Säuren und der Aminsäuren.

3. Bild. Die Alkohole, einatomige, zweiatomige, dreiatomige;
hält ausserdem die Aether, Acetone, Aldehyde, Fettsäuren, aromati-
e Säuren etc., Chlorüre und Metallverbindungen der Alkoholradi-
e etc., als Anhang Oele, Harze und Kautschukkörper.

4. Bild. Die organischen Wiederholungen des NH_3 und
$O.HO$ nebst den Säuren mit amidirtem Acidoyl. (In der üblichen
ache heisst dies: Zusammengesetzte Ammoniake, Verbindungen

welche dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ entsprechen, nebst den Säuren mit ternärem Radical; $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ als Anhang die organischen Phosphor-, Antimon- und Arsenbasen, und die quaternären Pflanzenbasen.

Die übrigen drei Bilder malen die Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummiarten u. s. w.), die Farbstoffe, die Proteinstoffe und ihre Verwandten.

Sonderbar bleibt es immer, dass S. nachdem er solche typische Bilderrahmen gebraucht hat, in dem ganzen Werke mit so grosser Vorliebe die dualistischen Formeln beibehält. Dies soll indessen nicht als ein Cardinalfehler angesehen werden. Was das Werk besonders empfehlenswerth macht, ist eine ziemlich umfassende Berücksichtigung der angewandten Chemie, den Medicinern und Pharmaceuten wird es von grossem Nutzen sein und auch der Techniker und der Landwirth werden darin nicht vergebens nach der Belehrung suchen, deren sie bedürfen.

Heidelberg. Dr. J. Schiel.

Anleitung zur organischen Analyse und Gasanalyse von J. Schiel. Erlangen, F. Enke. 1860.

Seit 1853 ist keine Anleitung zur Analyse organischer Körper erschienen, und der Verf. hat daher einem Bedürfniss abgeholfen, indem er die seitdem eingeführten Verbesserungen sammelte, und zu einem Ganzen vereinigt, dem Chemiker vorlegte.

Zu unserer Freude müssen wir gestehen, dass der Verf. seine Aufgabe glücklich gelöst hat, die Anleitung zur organischen Analyse ist vollständig, ohne dass die Beschreibung breit und umständlich wird, die einzelnen Manipulationen sind deutlich beschrieben, ohne dass er zu sehr ins einzelne geht, und Details beschreibt, die jeder nach seiner Bequemlichkeit abändert.

Was die der Anleitung zur organischen Analyse folgende Anleitung zu Gasanalyse anbelangt, so ist sie kurz, systematisch und giebt

einen deutlichen Ueberblick über die bei gasometrischen Unterhungen vorkommenden Arbeiten und Rechnungen.

Gehen wir nun ins Detail dieser beiden Abschnitte des Buches, so stösst uns zuerst pag. 4 unten und 5 oben ein Lapsus calami; so wie man oft in der Eile in einem Barytsalz den Baryt mit orbarium fällen will, so will der Verf. auch das durch Erhitzen er organischen Substanz mit Kalium gebildete Cyankalium mit rocyankalium statt mit der Lösung eines Eisenoxydoxydulsalzes hweisen.

Wenn der Verf. pag. 20 sagt: „Die Verbrennungsmaterialien rd jeder Chemiker wohlthun sich wenigstens einmal selbst zu beiten, obgleich die Technik auch diese Materialien in grosser Reinit liefert," so möchten wir dem nicht beistimmen, denn gerade das htigste Verbrennungsmaterial, das Kupferoxyd enthält, von den remirtesten Fabrikanten bezogen, gewöhnlich Chlor.

Wenn der Verf. pag. 23 von dem reducirten Kupfer, welches der Stickstoffbestimmung in den vorderen Theil des Verbrennungsrs gelegt wird, sagt: „da das Kupfer nach dieser Reduction sehr groscopisch ist, so muss es vor dem Gebrauch im Wasserbad ertzt werden, selbst wenn man es in einem verstopften Glase aufbehrt hat," so müssen wir dieser Vorschrift widersprechen. Beim ckneu im Wasserbade kömmt das Kupfer lange Zeit mit der atsphärischen Luft in Berührung, und es wird sich leicht eine dünne dschicht bilden, welche die Reduction der Oxyde des Stickstoffs hindert.

Wenn auch ein wissenschaftliches Werk durch zu viele Abbilgen nicht zu einem Bilderbuch werden soll, so dürfen diese doch h nicht zu ängstlich vermieden werden, wie es z. B. pag. 37 gehen ist. Der dort abgebildete zusammengesetzte Verbrennungserat ist so, wie er nach der Verbrennung aussieht, trotzdem muss auch als Ansicht für den zusammengesetzten Apparat vor Beginn Verbrennung dienen. Ebenso wäre wünschenswerth gewesen, die llung des Kaliapparats bei der beginnenden und der beendigten brennung durch Abbildungen erläutert zu finden, der Verf. hat och nicht einmal im Text darauf aufmerksam gemacht.

Mit den pag. 48 gegebenen Formeln zur Berechnung des Koh-

lenstoffs- und Wasserstoffgehalts können wir uns nicht befreunden, einerseits soll man keine fertigen Formeln geben, sondern die Berechnung jedem überlassen, andererseits gewähren die Formeln zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs gar keine Erleichterung. Nach dem Verf. muss die gefundene Menge der Kohlensäure (p) mit 0,2727 multiplicirt werden, berechnet man dagegen den Kohlenstoff einfach nach der Gleichung $22 : 6 = p : x$, so hat man p nur mit 3 zu multipliciren und mit 11 zu dividiren, Operationen, die jeder schnell im Kopf ausführt. Ebenso beim Wasserstoff, wo man nach dem Verf. mit 0,1111 multipliciren muss, einfacher ist, mit 9 zu dividiren, denn $9 : 1 = p_1 : x_1$.

In der Gasanalyse finden wir bei der Besprechung der homologen Kohlenwasserstoffe, pag. 189, erwähnt, dass man nur zwei derselben nebeneinander bestimmen kann. Bunsen giebt in seinen gasometrischen Methoden, pag. 119 an, dass man nach den drei pag. 117 und 118 gegebenen Gleichungen drei solche Gase neben einander bestimmen könne, die Entwicklung der drei Gleichungen für die drei Unbekannten zeigt jedoch, dass die 2 und 3 Gleichung in eine zusammenfallen; selbst die Bestimmung von zwei homologen Kohlenwasserstoffen ist nicht immer sicher, da es oft zweifelhaft ist, ob man gleiche Theile von zwei Kohlenwasserstoffen hat, oder die ganze Menge ein Kohlenwasserstoff ist, dessen Aequivalent das arithmetische Mittel beider ist. Die pag. 175 gegebene Tabelle über die Volumen der bei der Verbrennung von Gasen auftretenden Gase, sowie über die Contraction und den verbrauchten Sauerstoff ist sehr bequem für den Gebrauch.

Bei der Gasanalyse wäre es wünschenswerth gewesen, eine Anzahl Beispiele von Analysen einfacher und gemischter Gase zu geben, um die Anwendung der Formeln besser zu zeigen.

Wir kommen jetzt zu einem dritten Theil des Buches, der auf dem Titel gar nicht angegeben ist, und doch ist dieser Theil vielleicht den beiden ersten an Bedeutsamkeit voranzustellen. Es ist dies ein Anhang über „die mittleren Werthe und die Beobachtungsfehler,“ und deren Ausgleichung, d. h. die Methode der kleinsten Quadrate.

Bis jetzt war Streker im Jahre 1846 der einzige, der bei einer Atomgewichtsbestimmung diese Methode, die Beobachtungsfehler möglichst zu eliminiren, angewendet hat, seitdem ist es nicht wieder

geschehen, und mit Recht macht der Verf. darauf aufmerksam, wie nöthig es sei, diese Methode in die Chemie einzuführen.

Die bis jetzt stets angewandte Methode des arithmetischen Mittels wird zwar in vielen Fällen genügende Resultate geben, d. h. so lange es sich um Beobachtungsfehler handelt, die ebensowohl positiv wie negativ sein können; treten jedoch die sogenannten constanten Fehler ein, d. h. Fehler, die alle nach einer Richtung hin liegen, so wird das arithmetische Mittel natürlich nicht mehr ausreichen, um ein Resultat zu erhalten, welches der Wahrheit näher kömmt, als die einzelnen Beobachtungen. Allerdings müssen wir in der Chemie erst noch die constanten Fehler kennen lernen, ehe wir die Methode der kleinsten Quadrate in ihrer Vollständigkeit anwenden können, immerhin wird sie aber auch jetzt schon die Genauigkeit der aus den Beobachtungen abgeleiteten Resultate erhöhen.

Was die Behandlung des Gegenstandes selbst anbelangt, so folgt der Verf. in demjenigen Theil der Methode, worin Integralrechnung zur Anwendung gekommen ist, bei Herleitung der Fundamentalformel der Methode von Hagen, im übrigen schliesst er sich mehr an Dienger an, vereinfacht jedoch die Entwicklung dadurch sehr, dass er die unendlich kleinen Unterschiede $s, s_1, s_2, \ldots s_m$ alle als gleich annimmt, wodurch deren Produkt einfach s^m wird. Eine solche Annahme ist, da alle Unterschiede unendlich klein gesetzt werden, wohl erlaubt.

Die ganze Darstellung ist derart, dass nicht mehr Vorkenntnisse in der Mathematik, als man eigentlich von jedem Chemiker verlangen kann, nöthig sind, um diese Anleitung benutzen zu können.

Die Berichtigung der Formel p. 233, die in das Druckfehlerverzeichniss aufgenommen ist, hat keinen Zweck, die Formel ist so, wie sie im Text steht, richtig, während die Verbesserung falsch ist.

Auffallend ist noch ein Druckfehler, pag. 160, dort sind nämlich die Citate verwechselt, die betreffenden Arbeiten von Gay-Lussac und Humboldt stehen nämlich Ann. ch. phys. LIII. 239, und die von Bunsen und Kolbe Ann. Ch. Pharm. LIX. 308.

Ein Rückblick über das ganze Werk lässt uns unser Urtheil in der Weise aussprechen, dass der Verf. seinen Stoff dem Publikum in

möglichster Kürze und Deutlichkeit vorlegt, ohne dabei der Vollständigkeit wesentlich zu schaden. L.

Ueber die zweibasischen organischen Säuren und über einen neuen aus der Oenanthylsäure abgeleiteten Kohlenwasserstoff.

Von A. Riche.

Compt. rend. L. 815 (30. April 1860).

So wie nach der Untersuchung von R. durch die Einwirkung des Baryts auf Korksäure ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{14}$ nach der Gleichung

$$C_{16}H_{14}O_8 + 4\ BaO = 4\ (BaO,CO_2) + C_{12}H_{14}$$

entsteht, so entsteht durch Einwirkung des Baryts auf die Fettsäure ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{18}$ nach der Gleichung

$$C_{20}H_{18}O_8 + 4\ BaO = 4\ (BaO,CO_2) + C_{16}H_{18}.$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, leichtbeweglich und von schwachem nicht unangenehmen Geruch. Bei 126° siedet er und destillirt über Natrium oder Phosphorsäure unverändert über. Er brennt mit heller, blau gesäumter Flamme; in Wasser ist er unlöslich, in Alcohol und Aether dagegen leicht löslich. Sein spec. Gewicht bei 0° 0,723, drei Dampfdichtenbestimmungen gaben die Zahlen 3,99, 3,99 und 4,02; die Theorie verlangt 3,92 für $C_{16}H_{18}$ = 4 Volumina.

Von Chlor und Brom wird er nur langsam angegriffen; es entsteht ein Gemenge von Substitutionsprodukten. Die gewöhnliche Salpetersäure wirkt nicht darauf ein; rauchende Salpetersäure und ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure haben bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Wirkung darauf, beim Erhitzen bilden sich Dämpfe von Untersalpetersäure, aber die Einwirkung hört bald auf und die Flüssigkeiten vermischen sich weder, noch entsteht irgend ein Substitutionsprodukt. Eine anhaltende Einwirkung liefert die gewöhnlichen Oxydationsprodukte organischer Substanzen. Mit Natrium in Gegenwart von Chlor gekocht, färbt er sich nicht violett, was die Abwesenheit von Caprylen $C_{16}H_{16}$ beweist.

Ihrer Formel und Darstellung nach würden diese beiden Kohlenwasserstoffe dem Sumpfgas nahe stehen, sie sind aber Glieder einer

s, die nur isomer nicht aber identisch ist mit der Familie des
Sumpfgases. In der That siedet der zunächst niedrigere Amyl-
rstoff bei 35°, während der Kohlenwasserstoff der Korksäure bei
und der der Fettsäure bei 126° siedet; gehörten sie zu der Fa-
des Sumpfgases so müssten ihre Siedepunkte um etwa 20° tiefer
n. R. weist übrigens die Existenz des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{14}$
Sumpfgasreihe mit dem Siedepunkt 58° nach.

Das Siedpunktgesetz findet bei diesen Kohlenwasserstoffen seine
ndung indem der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ bei 78°
" " $C_{16}H_{18}$ " 126° siedet;
hat also eine Differenz von 2 × 24 für eine Differenz von 2 C_2H_2
Formel.

Die Adipinsäure $C_{12}H_8O_8,H_2$ wurde nach dem Verfahren von
ent dargestellt; man erhielt mit Leichtigkeit eine weisse Substanz,
ie sich in kochendem Wasser löste und alle Eigenschaften besass,
e L. dieser Säure beilegte.

Die Wirkung des Baryt auf diese Säure ist verwickelt; Riche
lt unter andern einen Kohlenwasserstoff daraus, dessen Siedepunkt
s über 60° lag und dessen Analyse zur Formel $C_{12}H_{14}$ führte.
lie Dampfdichtebestimmung eine etwas zu hohe Zahl lieferte, suchte
liesen Kohlenwasserstoff aus der Oenanthysäure darzustellen, da
erhalten sollte

$$C_{14}H_{14}O_4 + 2\ BaO = 2\ (BaO,CO_2) + C_{12}H_{14}.$$

R. erhielt eine farblose, leichte schwach aromatische Flüssigkeit
spec. Gewicht 0,688 bei 0°, welche bei 58° siedet und deren
yse die Formel

$$C_{12}H_{14}$$

b; die theoretische Dampfdichte ist 2,97, gefunden wurde 2,96
3,06.

Chlor und Brom wirken heftig darauf ein und erzeugen Substi-
nsprodukte. Die Salpetersäure wirkt nur schwach, man erhält
s Nitroverbindungen.

Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt nahe bei dem von
ylbutyl von Wurtz mit dem er isomer ist; er ist das sechste
d der Sumpfgasreihe, während das Aethylbutyl homolog mit Ae-

thyl, Butyl etc. ist. Der erste ist ein Hydrür $C_{12}H_{13},H$, das zweite eine binäre Gruppe $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{14}$ ist.

Das Siedepunktgesetz zeigt, dass sie bei nahe derselben Temperatur kochen müssen.

Butyl $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$ siedet bei 106°

Aethylbutyl $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$ siedet bei 62°

die Differenz ist 2 × 22 für 2 C_2H_2 der Formel.

Von der anderen Seite siedet der Aethylwesserstoff bei 35°, der neue Körper bei 58°, die Differenz ist daher 23° für C_2H_2 der Formel.

Der aus der Oenanthylsäure gewonnene Kohlenwasserstoff gehört demnach zur Familie des Sumpfgases und es kommt ihm daher der Name Caproyl- oder Hexylwasserstoff zu. J. S.

Ueber Uranoxyd und dessen fabrikmässige Darstellung.

Von J. Friedr. Anthon.

Dingt. pol. J. CLVI. 207.

Bei dem hohen Preis, den die Uranpechblende sowohl, wie auch das daraus dargestellte Uranoxyd in der letzten Zeit erreicht hat, hat man natürlich versucht, die Darstellung des Uranoxyds zu vereinfachen. Die früher bekannten Darstellungen eigneten sich, wegen der Anwendung theurer Chemikalien sowie wegen der oft sehr schlechten Qualität der Uranpechblende nicht zur fabrikmässigen Darstellung des Uranoxyds, erst Patera suchte eine fabrikmässig anwendbare Darstellung einzuführen, die als Resultat schwefelsaures Uranoxyd lieferte. Diese Methode hat jedoch den Nachtheil, dass das erhaltene Produkt im Handel nicht beliebt ist.

Der Verf. hatte Gelegenheit, mehr als 80 Ctr. Uranpechblende, deren Gehalt zwischen 10 und 70 Proc. schwankte, auf Uranoxyd zu verarbeiten, und theilt er in folgendem sein Verfahren mit.

Die Uranpechblende wird zuerst möglichst fein gepulvert, wobei man, besonders bei schlechten (geringhaltigen) Erzen nicht leicht zu

weit gehen kann. Das pulverisirte Material wird alsdann mit Wasser in einen dünnen rührbaren Brei umgewandelt und nun unter einen gut ziehendem Schlot von einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Salzsäure (die nicht rein zu sein brauchen, sondern sogar mit Vortheil grössere Mengen Schwefelsäure enthalten dürfen) unter fleissigem Umrühren so lange zugesetzt, als noch sichtbare Einwirkung stattfindet und insbesondere bei Zusatz einer frischen Portion Säure nach Aufbrausen und Entwicklung gelber Dämpfe stattfindet. Diese Manipulation kann man entweder in grossen glasirten, thönernen Töpfen oder und zwar am passendsten im gusseisernen Kesseln vornehmen, wenn die Localität ein rasches Ableiten der sich entwickelnden Dämpfe zulässt. Für einen Topf, der etwa 40 Pfd. Wasser fasst, sind 25 Pfd. pulverisirtes Erz, für den gusseisernen Kessel 100—200 Pfd. passende Mengen. Das Auftreten der Dämpfe kann man bedeutend vermindern, wenn man das pulverisirte Erz vorher abröstet, wodurch man auch bedeutend an Salpetersäure spart, indem man dann eine Mischung von 3 Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure anwenden kann. Die Einwirkung der Salpetersäure ist eine sehr energische, bei der sich, besonders bei der Anwendung von nicht geröstetem Erz, so viel Wärme entwickelt, dass die Aufschliessung in den meisten Fällen eine vollständige ist.

Sobald auf einen erneuten Zusatz einer geringen Portion von Salpetersalzsäure keine sichtbare Einwirkung mehr stattfindet, wird die breiförmige Mischung unter fleissigem Umrühren in einem flachen Kessel so lange mässig erwärmt, bis sie trocken erscheint, wobei der Kessel nicht bis zum Glühen erhitzt werden soll, aber dieser Temperatur nahe kommen darf.

Die getrocknete Masse wird mit Wasser vollständig ausgezogen, so dass man eine Flüssigkeit von 8—12° B. erhält, zu dieser wird unter beständigem Umrühren so lange Soda gesetzt, bis diese in geringem Ueberschuss ist. Die von den ausgeschiedenen Oxyden dickliche Flüssigkeit erhitzt man in einem gusseisernen Kessel zum Sieden und lässt sie alsdann zum Absetzen über Nacht stehen.

Die klare gelbe Flüssigkeit, welche kohlensaures Uranoxydnatron mit geringen Mengen fremdartiger Stoffe ist, wird mit einem Heber abgezogen, den Bodensatz lässt man erst in leinenen Säcken gut

abtropfen, presst ihn dann aus und kocht ihn nach dem Pressen noch einmal mit Wasser aus, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist. Alle diese Lösungen werden eingedampt; bei einem gewissen Concentrationsgrade scheidet sich das kohlensaure Uranoxydnatron in Form eines schweren, krystallinischen körnigen Pulvers von mehr oder weniger lebhaft citronengelber Farbe aus und wird dadurch gesammelt, dass man glasirte, thönerne Schalen mittelst Schnüren innerhalb der kochenden Flüssigkeit aufhängt, in welchen sich das kohlensaure Uranoxydnatron ansammelt und so oft beseitigt wird, als die Schaalen sich damit vollgefüllt haben. Scheiden sich keine erheblichen Mengen mehr ab, so lässt man erkalten und setzt die noch viel Uranoxyd enthaltende Mutterlauge bei der Zersetzung neuer Mengen roher Uranoxydlösung durch Soda hinzu.

Da das erhaltene kohlensaure Uranoxydnatron nicht immer rein ist, auch das Uranoxyd in dieser Form im Handel nicht beliebt ist, so führt man es in das beliebtere, viel dunkler gelb gefärbte ammoniakhaltige Uranoxyd über, indem man das kohlensaure Uranoxydnatron in Wasser auflöst, filtrirt und alsdann kochend durch schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak zersetzt. Das sich hierbei ausscheidende ammoniakhaltige Uranoxyd wird wie das kohlensaure Uranoxydnatron in Schaalen angesammelt und nachher ausgewaschen. Die Uranoxyd haltenden Waschwässer sind ebenso zu verwenden, wie oben bei den Mutterlaugen des kohlensauren Uranoxyddnatron angegeben ist.

Von den Ammoniaksalzen ist zur Zersetzung soviel anzuwenden, dass ihre Säure hinreicht, um das im kohlensauren Uranoxydnatron enthaltene Natron zu sättigen, d. h. auf 100 Pfd. kohlensaures Uranoxydnatron sind 49 Pfd. schwefelsaures Ammoniak oder 40 Pfd. Salmiak anzuwenden. L.

Ueber Reihenklassifikation organischer Substanzen *).

Von J. Schiel.

Die progressiven Reihen, welche der Verfasser vor ziemlich ge-
mer Zeit in die organische Chemie eingeführt hat, sind ein nicht
bedeutendes Hilfsmittel der Classifikation und der chemischen Ver-
üpfung der Substanzen überhaupt geworden. Die einfache vorläu-
ge Notiz, welche ich unter Vorbehalt des Zurückkommens auf den
egenstand gab, enthielt Alles, was man jetzt noch als das Wesen ei-
r homolog progressiven Reihe betrachtet, der in jener Mittheilung
thaltene Keim ist zum kräftigen Baum geworden. Mehrere Jahre
ch Einführung der Reihen wurden dieselben von Gerhardt, der
n Namen progressiv in homolog änderte, in seinem Traité zur Grund-
ge der Classifikation gemacht und dadurch nicht wenig zur allge-
einen Kenntniss derselben beigetragen. Ich glaube indessen, dass
ie Vorstellungen, welche dieser verdienstvolle Chemiker von den Reihen
atte, bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft nicht mehr ge-
ügend sind, und werde daher das Princip der Reihenklassifikation
n einer anderen Weise, als von ihm geschehen war, darzustellen suchen.

Die allgemeine Formel einer Kohlenwasserstoffverbindung, welche
us Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ist $C_\alpha H_\beta O_\gamma$. Setzt
man in dieser Formel $\alpha = \beta =$ n und lässt γ successive die Werthe
1, 2, 3, 4 . . x durchlaufen so erhält man eine Reihe

$$\text{I.}\quad C_n H_n O$$
$$C_n H_n O_2$$

*) Aus einem unter der Presse befindlichen Werke „Einleitung in das Studium der organischen Chemie" vom Verf. mitgetheilt am 30. Mai.

$$C_nH_nO_3$$
$$C_nH_nO_4$$
$$\vdots$$
$$C_nH_nO_x$$

wovon ein jedes Glied wiederum der Repräsentant einer Reihe von Gliedern sein kann. Man kann eine solche Reihe eine generelle Reihe oder Stammreihe nennen, während man die aus einem einzelnen Glied einer solchen Reihe durch Veränderung der Werthe von n erhaltenen Reihen spezielle homologe und hemiloge Reihen nennen kann. Es ist klar, dass man auf diese Weise alle möglichen generellen und speziellen Reihen bilden kann, je nach den Werthen, welche man α, β und γ beilegt, oder je nachdem man die beigelegten Werthe variirt. Setzt man $\alpha = n$ und $\gamma = 1$ und lässt man β die Werthe von n, $n + 1$, $n + 2$, ... durchlaufen, so erhält man die Reihe

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_nH_nO \\ C_nH_{n+1}O \\ C_nH_{n+2}O \\ C_nH_{n+3}O \\ \vdots \\ C_nH_{n+x}O \end{array}$$

Ein Beispiel einer Reihe von der Beschaffenheit der oben angeführten Art ist die folgende:

C_nH_nO Carbolsäurereihe
$C_nH_nO_2$ Oxyphensäurereihe
$C_nH_nO_3$ Anissäurereihe
$C_nH_nO_4$ Maleinsäurereihe
$C_nH_nO_5$?
$C_nH_nO_6$ Aconitsäurereihe.

Sowie in einer solchen generellen Reihe einzelne Glieder künftigen Entdeckungen vorbehalten sind, wie z. B. in der Reihe I. das Glied $C_nH_nO_5$ so sind zur Zeit nicht immer sämmtliche Glieder der speziellen homologen und hemilogen Reihen bekannt. Von der hemilogen Reihe, welche durch die Formel $C_nH_nO_3$ dargestellt wird, und deren Glieder sich um $2nCH$ von einander unterscheiden, während die Glieder einer homologen Reihe die Differenz nCH_2 besitzen, sind bis jetzt nur bekannt

$C_6H_6O_2$ Oxyphensäure
$C_8H_8O_2$ Toluylsäure.

Das erste Glied einer generellen Reihe kann wie beispielsweise das erste Glied der Reihe I. zugleich Anfangsglied von zwei anderen Reihen sein, je nachdem β von einem bestimmten Werth an wächst oder abnimmt. So entsteht durch Abnahme von β die Reihe:

C_nH_nO
$C_nH_{n-1}O$
$C_nH_{n-2}O$
$C_nH_{n-3}O$
$C_nH_{n-4}O$
⋮
$C_nH_{n-x}O$

ebenso entsteht durch Zunahme von β die Reihe

C_nH_nO Phenylalkohol
$C_nH_{n+1}O$ Zimmtalkohol
$C_nH_{n+2}O$?
$C_nH_{n+3}O$?
$C_nH_{n+4}O$ Cuminalkohol
⋮
$C_nH_{n+5}O$.

Mathematisch würden diese beiden letzteren Reihen in eine einzige zusammenfallen, wenn man die erste derselben in umgekehrter Ordnung schreiben würde; vom chemischen Gesichtspunkt aus sind aber beide streng zu unterscheiden.

Von den einfachsten Verbindungen, den Kohlenwasserstoffen lässt sich kaum eine generelle Reihe bilden, man hat beispielweise

C_nH_n Acetylenreihe
C_nH_{2n} Aethylenreihe
C_nH_{2n+2} Alkoholradicale und Kohlenwasserstoffhydrüre
ferner C_nH_{n-2} = Naphthalin n = 10
C_nH_{2n-4} = Camphene n = 10.

Alkoholreihe I. $C_nH_{2n+2}O$ Alkohole, — Typus $\left.\begin{matrix} C_n\overset{\prime}{H}_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O$

$C_nH_{2n+2}O_2$ Glycole, — Typus $\left.\begin{matrix} C_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

$C_nH_{2n+2}\Theta_3$ Glycerine, — Typus $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_nH_{2n-1}}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

$C_nH_{2n+2}\Theta_4$?

um die physikalischen Eigenschaften der Glieder aus der speziellen homologen Reihe, welche durch das erste Glied dieser generellen Reihe dargestellt wird, mit den physikalischen Eigenschaften der Glieder der nächsten Reihe zu vergleichen, wird man solche Glieder zu wählen haben, für welche n gleiche Werthe hat; man hat beispielsweise für $n = 3$

$C_3H_8\Theta$ = Propylalkohol,	Siedepunkt	96°		
			Diff.	92°
$C_3H_8\Theta_2$ = Propylglycol,	„	188°		
			„	102°
$C_3H_8\Theta_3$ = Glycerin,	„	290° *).		

Die Frage ob viersäurige Alkohole von der Formel $C_nH_{2n+2}\Theta_4$ existiren können, ist wie man sieht von der Frage, ob es vierbasische Radicale giebt, unzertrennlich; wäre die letztere mit Sicherheit gelöst, so wäre die erstere leichter zu beantworten.

Alkohole II. $C_nH_{2n}\Theta$ Allylalkohole, Type $\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_nH_{2n-1}}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

$C_nH_{2n}\Theta_2$ Allylglycole „ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_nH_{2n-2}}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

$C_nH_{2n}\Theta_3$ Allylglycerine „ $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_nH_{2n-3}}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

ob die dem Allylalkohol entsprechenden einsäurigen Alkohole und ob Allylglycole u. s. w. existiren, kann zur Zeit nicht entschieden werden, die Möglichkeit lässt sich indessen nicht läugnen.

Alkohole III.
6) $C_nH_n\Theta$ Phenylalkohol $n = 6$
7) $C_nH_{n+1}\Theta$ Cresylalkohol $n = 7$
8) $C_nH_{n+2}\Theta$ Xylenalkohol $n = 8$
9) $C_nH_{n+3}\Theta$
10) $C_nH_{n+4}\Theta$ Cuminolalkohol $n = 10$
11) $C_nH_{n+5}\Theta$
12) $C_nH_{n+6}\Theta$
13) $C_nH_{n+x}\Theta$

---

*) Mendelejeff. Annal. Chem. et Pharm. CXIII. 165.

giebt man in den Gliedern dieser Reihe n den Werth der vorgesetzten Zahl, so repräsentirt sie die dem Phenylalkohol homologen Alkohole, und es entsteht die Frage, ob überhaupt generelle Reihen dieser Art (vom constantem Θ und zunehmendem H) existiren. Betrachtet man das zweite Glied der Reihe, so findet man, dass Cresylalkohol und Zimmtalkohol sich nicht anders als durch die Formel $\Theta_n H_{n+1} \Theta$ ausdrücken lassen, man hat nämlich

$\Theta_7 H_8 \Theta$ Cresylalkohol
$\Theta_9 H_{10} \Theta$ Zimmtalkohol

und die Existenz der Reihe III. ist demnach mehr als wahrscheinlich.

Ein Zwischenglied zwischen diesen beiden einsäurigen Alkoholen kann indessen nicht bestehen, ein einsäuriger Alkohol von der Formel $\Theta_8 H_9 \Theta$ ist unmöglich; denn man hätte

$$\left.\begin{matrix}\Theta_8 \overset{\prime\prime}{H}_8 \\ H\end{matrix}\right\} \Theta$$

eine Verbindung, die der zweibasischen Natur des Radicals $\Theta_8 H_8$ wegen nicht zulässig ist. Würden sich dem Cresylalkohol und Zimmtalkohol noch andere Glieder anschliessen, so könnten es nur solche sein für welche n eine ungerade Zahl ist; man hätte dann folgende Reihe

$\Theta_7 H_8 \Theta$
$\Theta_9 H_{10} \Theta$
$\Theta_{11} H_{12} \Theta$
$\Theta_{13} H_{14} \Theta$

Dieselbe typische Betrachtungsweise lässt sich aber auf die andern Glieder der Reihe III. und auf die generellen Reihen im Allgemeinen anwenden. Eine Reihe wie die letztere, deren Glieder sich in ihren Formeln um $2n\Theta H$ unterscheiden, kann man wie bereits bemerkt hemiloge Reihen nennen. Der Cresylalkohol ist, während er zugleich der Stammreihe III. angehört, homolog mit dem Phenylalkohol und hemilog mit dem Zimmtalkohol. Homolog könnte der Zimmtalkohol ferner nur mit $\Theta_8 H_8 \Theta$ und den daraus sich ableitenden Reihengliedern sein, die Homologie mit $\Theta_8 H_8 \Theta$ würde aber die Phenylalkohol ausschliessen. Die Formel $\Theta_n H_n \Theta$ könnte demnach möglicherweise der Repräsentant einer ganzen Reihe von Gliedern $\Theta_4 H_4 \Theta$, $\Theta_6 H_6 \Theta$, $\Theta_8 H_8 \Theta$, $\Theta_{10} H_{10} \Theta$ u. s. w. sein, deren jedes wiederum das Anfangsglied einer

homologen Reihe wäre, so dass man beispielweise hätte (da n keine ungerade Zahl sein kann),

$$\begin{array}{ll} \Theta_6H_6\Theta & \Theta_8H_8\Theta \\ \Theta_7H_8\Theta & \Theta_9H_{10}\Theta \\ \Theta_8H_{10}\Theta & \Theta_{10}H_{12}\Theta \end{array}$$

es ist leicht einzusehen, dass so lange die Kenntniss der Thatsachen nicht für die eine oder andere entscheiden kann, beide Betrachtungsweisen von Nutzen sind.

Säurenreihe IV. $\Theta_n\overset{\prime}{H}_n\Theta_2$ Oxyphensäure $n = 6$

$\Theta_n\overset{\prime}{H}_n\Theta_3$ Pyrogallussäure $n = 6$

$\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_n\Theta_4$ Maleinsäure $n = 4$

$\Theta_nH_n\Theta_5$

$\Theta_n\overset{\prime\prime\prime}{H}_n\Theta_6$ Aconitsäure $n = 6$.

Die Glieder dieser Stammreihe bilden keine homologen Reihen, sondern Reihen, deren Glieder sich ähnlich den Gliedern der aus der Stammreihe III. entspringenden Reihen um $2m\Theta H$ unterscheiden d. i. hemiloge Reihen. Im übrigen gilt auch hier das was in Beziehung auf Abstammung beim Cresyl- und Zimmtalkohol bemerkt worden ist. Man hat

$\Theta_6H_6\Theta_2$ Oxyphensäure
$\Theta_8H_8\Theta_2$ Toluylsäure

oder

$\Theta_6H_6\Theta_3$ Pyrogallussäure
$\Theta_8H_8\Theta_3$ Anissäure.

Da diese letzteren Säuren einbasisch sind, so gehören sie den einfachen Wassertypen an, man hat, da das darin enthaltene Radicale sauerstoffhaltig sein muss,

$$\left.\begin{array}{r} \Theta_6\overset{\prime}{H}_5\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta \text{ Oxyphensäure}$$

$$\left.\begin{array}{r} \Theta_8\overset{\prime}{H}_7\Theta_2 \\ H \end{array}\right\} \Theta \text{ Anissäure}$$

ähnlich wird sein

$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2$ Maleinsäure

$\left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{'''}{H}_3\Theta_3\\ H_3\end{matrix}\right\} \Theta_3$ Aconitsäure

Denkt man sich die Radicale dieser Säuren aus Kohlenwasser-
toffen durch Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff entstanden,
o entspräche der Aconitsäure ein in die Stammreihe II. fallendes
lycerin $\left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{'''}{H}_9\\ H_3\end{matrix}\right\} \Theta_3$, für welches die allgemeine Formel $\Theta_nH_{2n}\Theta_3$ und
er Typus $\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{'''}{H}_{2n-3}\\ H_3\end{matrix}\right\} \Theta_3$ gelten würde.

Säuren V. $\Theta_nH_{2n}\Theta_2$ Fettsäuren $n = 1$ bis $n = 30$
$\Theta_nH_{2n}\Theta_3$ Glycolsäure $n = 2$
$\Theta_nH_{2n}\Theta_4$ Glycerinsäure $n = 3$
$\Theta_nH_{2n}\Theta_5$

Die Säuren dieser Stammreihe entsprechen der Alkoholreihe I.

Säuren VI. $\Theta_nH_{n-1}\Theta_2$ Benzoesäure $n = 7$ Typus $\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{n-2}\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$
$\Theta_nH_{n-1}\Theta_3$ Cumarinsäure $n = 9$
$\Theta_nH_{n-1}\Theta_4$ Salicylsäure $n = 7$
$\Theta_nH_{n-1}\Theta_5$ Gallussäure $n = 7$
$\Theta_nH_{n-1}\Theta_6$?
$\Theta_nH_{n-1}\Theta_7$ Anemonsäure $n = 15$

immtliche Säuren dieser Stammreihe sind einbasisch und es können
iher nur solche Reihenglieder bestehen, die einem ungeraden Werth
m n entsprechen; denn ein der ersten Formel entsprechendes Glied
ie $\Theta_8H_7\Theta_2$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_6\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$ würde in einer nach dem einfachen
'assertypen zusammengesetzten Säure das zweibasische Radical
$_8H_6\Theta$ enthalten, was nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kennt-
sse nicht möglich ist.

Säuren VII. $\Theta_nH_{n+1}\Theta_2$
$\Theta_nH_{n+1}\Theta_3$ Brenztraubensäure $n = 3$
$\Theta_nH_{n+1}\Theta_4$ Itakonsäure $n = 5$, Veratrinsäure $n = 9$

$\Theta_n H_{n+1} \Theta_5$ Galitannsäure
$\Theta_n H_{n+1} \Theta_6$?
$\Theta_n H_{n+1} \Theta_7$

Die hinter den Formeln angeführten einzelnen Säuren gehören wahrscheinlich nicht alle hierher; der zweiten Formel entsprechen:

$\Theta_3 H_4 \Theta_3$ Brenztraubensäure
$\Theta_7 H_8 \Theta_3$ Ipecacuanhasäure
$\Theta_9 H_{10} \Theta_3$ Phloretinsäure

während aber die Brenztraubensäure, die Ipecacuanhasäure und Phloretinsäure einbasisch sind, ist

$\Theta_5 H_6 \Theta_4$ Itakonsäure

zweibasisch, und die derselben Formel $\Theta_n H_{n+1} \Theta_4$ entsprechende

$\Theta_9 H_{10} \Theta_4$ Veratrinsäure

ist wieder einbasisch. Möglicherweise können indessen parallele Stammreihen von gleichen allgemeinen Formeln homarithmische Reihen von ungleichen rationellen Formeln bestehen. So entsprechen sowohl die Capronsäure als die Pyroterebinsäure der allgemeinen Formel $\Theta_n H_{2n} \Theta_2$ gehören jedoch sicher nicht derselben Stammreihe an.

Säuren VIII. $\Theta_n H_{n+2} \Theta_2$ Cuminsäure $n = 10$
$\Theta_n H_{n+2} \Theta_3$ Ricinölsäure $n = 8$
$\Theta_n H_{n+2} \Theta_4$
$\Theta_n H_{n+2} \Theta_5$ Apfelsäure

die ersten zwei Reihen dieser Stammreihe sind einbasisch wie

$\Theta_8 H_{10} \Theta_2$ Terebentilsäure
$\Theta_{10} H_{12} \Theta_2$ Cuminsäure
$\Theta_4 H_6 \Theta_3$ Isoweinsäure (?)
$\Theta_{16} H_{18} \Theta_3$ Ricinölsäure

die folgenden sind zweibasisch wie

$\Theta_4 H_6 \Theta_4$ Aepfelsäure
$\Theta_8 H_{10} \Theta_4$ Cholsterinsäure

Säuren IX. $\Theta_n \acute{H}_{2n-2} \Theta_2$ Oelsäurereihe
$\Theta_n \acute{H}_{2n-2} \Theta_3$ Isoweinsäure $n = 4$

$\Theta_n\overset{\prime}{H}_{2n-2}\Theta_4$ Kleesäurereihe

$\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta_5$ Tartronsäure n = 4

$\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta_6$ Metaweinsäure n = 4.

ie durch das erste Glied dieser Stammreihe repräsentirte ho-
Reihe ist einbasisch, nämlich:

$\Theta_3H_4\Theta_2$ Acrylsäure
$\Theta_5H_8\Theta_2$ Angelikasäure
$\Theta_{16}H_{30}\Theta_2$ Hypogäsäure
$\Theta_{18}H_{34}\Theta_2$ Oelsäure
$\Theta_{19}H_{36}\Theta_2$ Döglingsäure
$\Theta_{22}H_{42}\Theta_2$ Erucasäure.

ie folgenden sind zweibasisch und wahrscheinlich dreibasisch;
isch sind

$C_2H_2\Theta_4$ Kleesäure
$C_3H_4\Theta_4$ Malonsäure
$C_4H_6\Theta_4$ Bernsteinsäure
$C_5H_8\Theta_4$ Lipinsäure und Brenzweinsäure
$C_6H_{10}\Theta_4$ Adipinsäure
$C_7H_{12}\Theta_4$ Pimelinsäure
$C_8H_{14}\Theta_4$ Korksäure
$C_9H_{16}\Theta_4$ Lepargylsäure
$C_{10}H_{18}\Theta_4$ Brenzölsäure

Säuren X. $C_nH_{n-1}\Theta_4$
$C_nH_{n-2}\Theta_4$
$C_nH_{n-3}\Theta_4$

nen in der That progressive Reihen aus einer solchen Stammreihe
ngehen, denn man kennt die der zweiten Formel entsprechende

$C_4H_2\Theta_4$ Honigsteinsäure
$\Theta_8H_6\Theta_4$ Phtalsäure

ren XI. $\Theta_nH_{n+2}\Theta_3$ Santonsäure n = 15
$\Theta_nH_{n+2}\Theta_4$ Brenzterebinsäure n = 7
$\Theta_nH_{n+2}\Theta_6$

Säuren XII. $\Theta_n H_{n-2} \Theta_4$ Pyrophtalsäure $n = 8$
$\Theta_n H_{n-2} \Theta_5$ Comensäure $n = 6$.

Säuren XIII. $\Theta_n H_{n-3} \Theta_5$ Krokansäure $n = 5$
$\Theta_n H_{n-3} \Theta_7$ Mokonsäure $n = 7$.

Die bisher betrachteten Stammreihen organischer Säuren lassen sich nun in folgender Weise zu einer primitiven Reihe zusammenstellen:

$$\Theta_n H_n \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{n \pm 1} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{n \pm 2} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{n \pm 3} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{2n} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{2n \pm 1} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{2n \pm 2} \Theta_2^x$$
$$\Theta_n H_{2n \pm 3} \Theta_2^x$$

wo Θ_2^x bedeutet, man solle, um aus der betreffenden Formel eine Stammreihe zu bilden, dem Zeichen Θ successive die Atomzahlen 2, 3, 4, ... x beisetzen.

Für die Alkohole hat man bis jetzt nur

$$\Theta_n H_n \Theta$$
$$\Theta_n H_{2n} \Theta$$
$$\Theta_n H_{2n+2} \Theta_2.$$

Die in dem vorhergehenden enthaltene Darstellung der Stammreihen, der hemilogen und homologen Reihen der Alkohole und Säuren wird, wie ich glaube genügen, um die existirenden Verbindungen dieser Art leicht zu übersehen, die neugefundenen einzureihen, und in Beziehung auf die auszufüllenden Lücken sich eine klare Uebersicht zu verschaffen. Wegen der Wage, die namentlich in Beziehung auf Darstellung der die Lücken auszufüllenden Körper im Allgemeinen zu befolgen sind lassen sich jetzt schon einige allgemeinere Principien angeben und ich werde später hierauf zurückkommen.

Die Verbindungen der Alkohole und Säuren sind in die vor-

henden Betrachtungen nicht aufgenommen worden; ihre Vereinigung ähnlichen Reihen bietet sich nach dem was gesagt worden ist, von bst dar. Ebenso die der Aether und anderen Substanzen.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass wenn eine mmreihe z. B. die Säurestammreihe IV. S. 418, nur homologe ihen bilden könnte, man folgende Anfangsglieder aus der Stammihe erhalten würde:

$$
\begin{array}{llll}
\Theta_n H_n \Theta_2 & \Theta_4 H_4 \Theta_2 & \Theta_6 H_6 \Theta_2 & \Theta_8 H_8 \Theta_2 \\
\Theta_n H_n \Theta_3 & \Theta_4 H_4 \Theta_3 & \Theta_6 H_6 \Theta_3 & \Theta_8 H_8 \Theta_3 \\
\Theta_n H_n \Theta_4 & \Theta_4 H_4 \Theta_4 & \Theta_6 H_6 \Theta_4 & \Theta_8 H_8 \Theta_4 \\
\Theta_n H_n \Theta_5 & \Theta_4 H_4 \Theta_5 & \Theta_6 H_6 \Theta_5 & \Theta_8 H_8 \Theta_5 \\
\Theta_n H_n \Theta_6 & \Theta_4 H_4 \Theta_6 & \Theta_6 H_6 \Theta_6 & \Theta_8 H_8 \Theta_6
\end{array}
$$

Da eine jede dieser Formeln das Anfangsglied einer speziellen mologen Reihe ist, so kann man sich eine jede dieser homologen Reihen f ihr Anfangsglied aufgesetzt denken und die primitive Formel $\Theta_n H_n \Theta_2^x$ ürde demnach gleichsam einen Reihenwürfel repräsentiren. Die priitive Reihe, aus der sich alle organischen Säuren ableiten, könnte iher möglicherweise eine noch einfachere Form erhalten.

---

olybdänsaures Ammoniak, ein höchst empfindliches Reagens auf Schwefel.

Von J. Schlossberger.

(Eingesandt am 4. Juni.)

Eine verdünnte mit Salzsäure übersättigte Lösung von molybsaurem Alkali wird durch minimale Mengen von in Wasser gelösn SH oder Schwefelmetallen schön blau gefärbt. Auf diese den mikern, welche über Molybdän gearbeitet haben, wohlbekannte atsache stützt sich nicht allein die empfindlichste Reaktion auf Mobdänsäure (vgl. Rose anal. Ch. 5. Aufl. I. p. 331), sondern sie lässt h umgekehrt auch mit Vortheil zur Entdeckung der kleinsten uren von Schwefel verwerthen.

Die schöne Probe mit Nitroprussidkalium, welche wir Playfair

ergab, wurde mit dem neuen Reagens noch bemerklich blau, ders wenn man eine Portion von ihr im Reagensglas vor völli Papier stellte. Schwefelwasserstoff in so geringer Menge in gelöst, dass er durch den Geruch durchaus nicht mehr wahrge werden konnte, gab damit gleichwohl eine schön blaue Flüssi

Da das molybdänsaure Ammoniak ungleich leichter al prussidkalium darzustellen ist und überdiess heutigen Tages in Laboratorium fehlt, so empfiehlt sich diese seine neue An auch von der rein praktischen Seite. Wie bei seiner Ver zur Entdeckung von Spuren von Phosphorsäure, ist es au Auffinden von Schwefel um so geeigneter und nützlicher, je ger die Quantität des nachzuweisenden Körpers ist. Bei gr Schwefelgehalt bedarf man, wie sich von selbst versteht, kein Reagens, ja das Mo O^3NH^4O könnte in solchen Fällen ehe rungen verleiten, da dann zum Theil andere Färbungen o lungen von Schwefelmolybdän etc. eintreten.

Ausser freier Säure ist noch eine Bedingung für die An unseres Reagens, dass sowohl es wie die zu prüfende Flüssig lig klar seien oder gemacht werden. Ich habe oft beobacht unbedeutende sehr fein suspendirte weisse Niederschläge an si farblosen Flüssigkeiten einen bläulichen Schimmer ertheilen.

tandtheilen des Körpers der Wirbelthiere oder auch der Wirbellosen teht, etwas näher aufzuklären, als es die pure Elementaranalyse und lie Prüfung mit einigen Reagentien (vgl. meine Abhandlung in Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 99) zu thun vermögen, wurden die Zersetzungsprodukte beim andauernden Kochen mit Schwefelsäure untersucht.

Es wurde zu dem Behuf aus einer grossen Menge von Austerschalen, die durch Waschen und Bürsten auf das pünktlichste gereinigt worden, durch vielwöchiges Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure der Kalk vollständig ausgezogen; von den zurückbleihenden Häuten und Flocken die derben braunen Membranen durch wiederholtes Schlämmen isolirt und sie allein weiter bearbeitet. Dieselben (etwa 6 Gramm) wurden mit einer Mischung von 1 Raumtheil engl. SO_3HO auf 5 Raumtheile Wasser zum Sieden gebracht und mit Erneuerung des verdampfenden Wassers 24 Stunden lang gekocht. Sie lösten sich schon in der ersten Zeit unter Bräunung der Flüssigkeit. Nach der bezeichneten Zeit wurde mit Kalkhydrat neutralisirt und nach dem 1852 beschriebenen Verfahren von Piria der Kalk in der heissen Flüssigkeit durch CO^2 abgeschieden.

Nachdem so auch bei der Prüfung mehrerer Filtrate keine Kalkfällung mehr erreicht wurde, hinterliess das jetzt auf dem Wasserbad eingeengte, zuletzt an der Luft verdunstete Fluidum einen gelbbraunen Syrup, der unter dem Mikroskop keinerlei Nadeln, wohl aber eine grosse Menge fast völlig runder Körner entdecken liess. Die Masse löste sich vollständig in Salmiakgeist, die ammoniakalische Lösung setzte aber beim langsamen Abdunsten an der Luft ein sandiges Pulver ab, das jetzt in Wasser und NH^3 völlig unlöslich war, unter dem Mikroskop rhomboedrische Formen zeigte, mit Säuren stark aufbrauste und sich ganz als CO^2CaO verhielt. Es hatte demnach obiger Syrup eine in Wasser und NH^3 leicht lösliche Kalkverbindung enthalten (etwa Leucinkalk?), welche selbst durch stundenlanges Einleiten von CO^2 in die heisse Lösung nicht, wohl aber bei 10tägigem Stehen der ammoniakalischen Lösung durch die Kohlensäure der Luft zerlegt worden war.

Der Syrup wurde durch Lösen in Wasser von diesen Kalkkrystallen getrennt, das Filtrat in geheizter Zimmerluft verdunsten lassen. Es hinterblieb zuletzt eine gelbbraune, mit gleichgefärbten

Häuten überzogene und mit einer Unzahl von Körnern durc
gelbbraune schmierige Masse; die Häute wie die Körner s
standen bei gehöriger Vergrösserung aus den schönsten Leuc
Die Bildung von Leucinsalpetersäure, das Verhalten zu Mi
verdünnter SO^3, die Löslichkeitsverhältnisse etc. liessen kein
fel übrig, dass die kugligen Gebilde Leucin waren; dagegen
weder mikroskopisch, noch nach den Methoden von Piria
Hofmann Tyrosin irgend nachgewiesen werden. Wurde der S
einer kleinen Menge siedenden Alkohols behandelt, so hinterl
grösster Theil ungelöst. Die gelbe Lösung setzte beim fr
Verdunsten durchaus keine Glycocollkrystalle, sondern nur wie
cinkörner ab.

Das Conchiolin ist demzufolge von Hornstoff (Keratin) u
rischem Schleim sehr verschieden, welche beide ansehnliche
Tyrosin liefern; ebenso sehr von leimgebendem Stoffe und
welche neben Leucin noch Glykokoll geben. Dagegen scl
sich chemisch an das elastische Gewebe der höhern
an, aus welchem auch nur ein einziges krystallinisches Zer
produkt (Leucin) durch SO^3 gewonnen worden ist[1]).

Eine Bemerkung über das Spongien-Fibroin.

Von demselben.

Meine mehrfach ausgesprochenen Zweifel über die be
Identität zwischen dem Sericin der Seide und dem Fibroin d
schwamms hatten mich bewogen, die neu entdeckten Lösu
des ersteren ($CuONH^3$ und $NiONH^3$) zur Prüfung jener
verwerthen. Auch das Ergebniss dieser Versuche war jener
lichen Identität durchaus ungünstig. Während aber in mei
suche der Badeschwamm eine ausserordentliche Resister
$CuONH^3$ zeigte fand Städeler doch später, dass auch er be
Einwirkung sehr verändert werde. Ich unternahm darum ei
neuer Versuche mit verschiedenen Spongien, die mir im Wes

1) Erlenmeyer und Schöffer erhielten neben Leucin auch Tyros
setzungsproduct des elastischen Gewebes. (Diese Zeitschr. II.

und von Städeler bestätigten. Die Differenz zwischen Seide
vamm blieb überall eine durchgreifende, indem erstere in dem
Reagens schon in kürzester Zeit verschwindet, letzterer stets
ich 40 Stunden zu erkennen war. Aber immer war er tief
t; auch ich fand die Schrumpfung, die Scheidung einer Mit-
t etc. Warum in meinem ersten Versuche diese Alterationen
tattgefunden, vermag auch ich, sowenig als St., im jetzigen
ck zu erklären. Sicher ist übrigens nach meinen späteren
m, dass der Grad der Einwirkung (des gleichen Reagens in
hen Zeit) bei verschiedenen Schwammsorten ziemlich differirte.
erin etwa ein Wink zur Erklärung jener noch weit grösseren
ungen? Wo nicht, so vermuthe ich, dass zufällige Umstände,
pathologische, sei es eine chemische Vorbereitung besonderer
in jenem ersten Falle den Schwamm ganz besonders re-
hig gemacht hatten.
ir wissen in diesen Gebieten noch so wenig, dass erst die
hier auch für den Chemiker Licht verbreiten wird. Zur
Genugthuung gereicht es mir noch, dass Städeler's Arbeit
er ganz anderen Seite her meine Zweifel gegen die Identität
ins und Spongien fibroins zur Gewissheit erhob, indem
setzung beider mit SO^3 ganz verschiedene Produkte gelie-

Aqua amygdalarum amar. conc.

Von Dr. Hoffmann,
Apotheker in Wiesbaden.

(Eingesandt am 31. Mai.)

wohl die Literatur über dieses pharmaceutische Präparat, na-
über die praktische Darstellung desselben eine wahrhaft
afte zu nennen ist, so ist die Bereitung doch nach vielen
ern, sowohl solchen, die mit einem Beindorf'schen Apparat
sind als solchen, denen nur ein einfacher Destillationsapparat
fügung steht eine Calamität. Die neueren Pharmacopöen
alle die Dampfdestillation vor und haben obgleich, wie Mohr
htig angiebt, der Ruf dessen sich dieses Arzneimittel erfreut,

aus einer Zeit rührt in der man noch keine Dampfdestillation kannte, auch hierin ganz recht; denn es unterliegt trotz vielen Gegenreden keinem Zweifel, dass dieses Präparat durch Dampfdestillation weit besser und von constanterer Zusammensetzung erhalten wird, als durch Destillation über freiem Feuer. Bei Beurtheilung der Güte des Bittermandelwassers schreibt die Pharmacopöe bekanntlich nur die Bestimmung der Blausäure vor, indem wir leider keine Bestimmungsweise des Bittermandelöls haben, letzterem wird um desswegen von vielen Collegen gar kein Werth beigelegt, und nur darauf hingearbeitet, ein möglichst blausäurereiches Wasser aus einer bestimmten Menge angewandter Mandeln zu erhalten, welches dann nöthiger Weise noch bis zum vorgeschriebenen Blausäuregehalt verdünnt werden soll. Meiner Ansicht nach ist diess ein fehlerhaftes Bestreben und ist es hier die Aufgabe des Apothekers, ein Präparat zu liefern, welches, ohne verdünnt oder einer Rectification unterworfen zu werden, von vorneherein den vorgeschriebenen Gehalt an Blausäure und damit auch zugleich einen, allerdings nicht ermittelbaren, aber höchst wahrscheinlich vorhandenen, gewissen, constanten Gehalt an Bittermandelöl hat.

Verdünnung sowohl als Rectification halte ich für unstatthaft, indem durch die eine wie die andere das Verhältniss der beiden vorhandenen wirksamen Bestandtheile gestört wird.

Bei der sehr häufigen Darstellung habe ich die Erfahrung gemacht, dass es wesentlich auf die richtige Verdünnung des Mandelbreies und auf die in Arbeit genommene Menge von Mandeln ankommt, um ein den Anforderungen der Pharmacopöe (ich habe hier die preussische im Auge) entsprechendes Wasser zu erhalten. Die Wärme treibt die Blausäure, wie das Bittermandelöl, wie überhaupt alle flüchtigen Körper viel leichter und vollkommener aus dünnflüssigen Gemengen als aus breiförmigen aus.

Schüttelt man z. B. Glycerin mit Aether, nimmt den überschüssigen Aether ab und will nun durch Erwärmen den geringen Gehalt an Aether austreiben, so ist diess ohne vorherige Verdünnung mit Wasser äusserst schwierig, tagelang fortgesetztes Erhitzen im Wasserbad reicht nicht aus um allen Aethergeruch zu entfernen, verdünnt man dagegen das Glycerin mit gleichen Theilen Wasser, so entweichen die Aetherdämpfe leicht und vollkommen schon bei niederer Temperatur.

Die Menge der in Arbeit genommenen Mandeln ist ebenfalls
a grossem Einfluss auf die Qualität des Destillats, weil bei einer
ır kleinen Menge die Destillation im Verhältniss von zu kurzer
ıner ist, um die Mandeln vollkommen von allen flüchtigen Bestand-
ilen zu erschöpfen, bei grösseren Mengen (10 — 12 Pfd.) dauert
ı Destillation ohngefähr 4 Stunden, die grösste Menge der flüchtigen
standtheile geht schon in der ersten Hälfte dieser Zeit über, in
r dritten Stunde schmeckt und riecht das Destillat schon sehr
ıwach und gegen das Ende der Destillation noch weit schwächer.
ide erwähnte Beobachtungen lassen sich nun nur bei geräumigen
stillationsapparaten anstellen und diese gerade sind es, die die
hwierigkeit bei der Darstellung des Bittermandelwassers bilden.
ır Beindorf'sche Apparat ist wegen seiner Kleinheit und seines
ılechten dampfdichten Schlusses unzweckmässig und muss man
h nothwendig ein zweites Gefäss in das man den Mandelbrei giebt,
nstruiren; Mohr empfiehlt hierzu ein eigenes cylindrisches Fass mit
ihrer, da jedoch der Apotheker nicht wohl für jedes Präparat einen
sonderen Apparat haben kann, vielmehr die vielseitigste Anwendung
selben berücksichtigen muss, so empfehle ich als sehr zweckmässig
h aus einer kupfernen Bergamott- oder Citronenölflasche, welche
hr billig von den Droguisten zu haben sind, eine kleine Blase mit
ıbus anfertigen zu lassen, auf welche der Helm des Beindorf'schen
er sonstigen Destillationsapparats genau passt, in diese giebt man die
ındelmischung und hängt in die Oeffnung desselben um das An-
ritzen der Masse an den Helm und dadurch bewirktes Uebergehen
ringer Mengen Mandeln ins Destillat zu verhüten, eine runde Blech-
heibe von etwas grösserem Umfange als die Oeffnung der Blase,
ttelst dreier Bindfäden, die man an drei am äusseren Rande des
asenhalses angebrachte kleine Nägel befestigt. Die in die Höhe
worfene Masse kann dadurch nicht übergehen, sondern muss immer
eder in die Blase zurückfallen und man kann die Destillation, da
ı Blase zu einer Beschickung von 12 bis 15 Pfd. Mandeln vollkom-
en geräumig ist, ohne Befürchtung des Uebersteigens oder Ueber-
ritzen von Anfang bis zu Ende betreiben. Als Dampfkessel benutzt
an eine gewöhnliche Blase, in deren Oeffnung man eine der kupfer-
n Abdampfschalen einkittet und in dieselbe, um dem Druck besser

Von Prof. Dr. H. Ludwig

in Jena.

(Eingesandt am 2. Juni.)

Bussy's Angaben über die Senföl erzeugenden Best im schwarzen Senf (Journ. de pharmacie 1840 janvier. p. 3 in alle chemische Werke übergegangen. Nach Bussy ist d enthaltene Körper, welcher in Berührung mit Myrosyn und ätherisches Senföl erzeugt, eine eigenthümliche, an K bundene Säure, die er acide myronique (Myronsäure Dieser Name ist abgeleitet von *μυρον*, Balsam, flüchtiges O dem Emulsin ähnliche Körper, welcher fermentartig auf die säure wirkend, aus derselben Senföl bildet, hat seinen Na *μυρον* und *συν* (mit), weil er mit der Myronsäure zugle kommt; daher die sonst auffällige Endsylbe yn in Myrosyn.

Man erhält die Myronsäure nach Bussy, indem man 100° C. getrocknete und zur Entfernung des fetten Oeles presste Mehl des schwarzen Senfs mit Weingeist von 85 Vo zuerst kalt, dann bei 50 bis 60° C. auszieht, den Auszug und das rückständige Mehl mit kaltem oder warmen Wasser Der zum Syrup verdampfte wässrige Auszug wird zur Abs schleimiger Stoffe mit schwachem Weingeist dige das Filtrat verdampft, wo dann das myronsaure Kali her

Die Myronsäure bildet nach Bussy einen farblosen, geruchlosen, sauer reagirenden Syrup von bitterem Geschmack, sie zersetzt sich in der Hitze leicht, löst sich leicht in Wasser und Alcohol aber kaum in Aether.

Beim anhaltenden Kochen der wässrigen Lösung der Myronsäure zersetzt sich dieselbe unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Die Myronsäure giebt mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare, mit Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd amorphe Salze, die ohne Geruch sind und einen bitterlichen Geschmack besitzen. Alle liefern mit Myrosyn gemengt ätherisches Senföl.

Das myronsaure Kali bildet grosse, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle, die im Wasser sehr leicht löslich sind, aber unlöslich im absoluten Alcohol. Sie schmecken kühlend bitter, reagiren nicht auf Pflanzenfarben und verlieren bei 100°C. kein Wasser.

Bei höherer Temperatur zersetzt sich das myronsaure Kali unter Aufblähen und lässt einen Rückstand von schwefelsaurem Kali.

Salpetersäure löst das myronsaure Kali auf; beim Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält nun Schwefelsäure.

In der wässrigen Lösung des myronsauren Kalis zeigen Weinsäure und Platinchlorid durch die bekannten Fällungen das Kali an.

Keine Fällung bewirken: salpeters. Silberoxyd, essigs. Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Barytwasser, Chlorcalcium (Vgl. Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler 5. Bd. 1852. S. 420).

Einwirkung des Myrosyns auf myrons. Kali.

Das Myrosyn ist löslich in Wasser und wird daraus durch Hitze, Säuren und Alcohol gefällt; dabei wird es unwirksam. Im schwarzen Senfsamen ist Myrosyn und myrons. Kali vorhanden, im gelben (weissen) Senf aber nur Myrosyn. Da das letztere, wie angegeben, durch Alkohol, kochendes Wasser und Säuren unwirksam wird, so kann man mit Beihülfe derselben das myrons. Kali aus dem schwar-

zen Senf ausziehen; löst man dieses nun in Wasser, vermischt die Lösung mit einem kalten Aufguss von gelbem Senf und destillirt nach einiger Zeit das Gemisch, so erhält man im Destillate ätherisches Senföl. (Bussy. Vergl. Berzelius Jahresb. f. Ch. 1841. XX. S. 378.)

Winkler stellte aus Meerrettig saures myronsaures Kali dar, erhielt dasselbe jedoch nur in Form einer bräunlichgelben syrupartigen Masse; es hing dasselbe auch Zucker-Kali hartnäckig an. Mit Myrosyn erzeugte dieses Extrakt scharfes Oel. (Liebig, Kopps Jahresber. f. 1849. S. 436).

Thielau (Wittstein's Vierteljahrsschrift für pract. Pharmacie VII. S. 161) beschreibt den vergeblichen Versuch, aus dem Samen des schwarzen Senfs Bussys myronsaures Kali darzustellen, dessen Existenz er mit Recht bezweifelt. (Kopp, Will's Jahresb. f. 1858. S. 307). Von Thielau stellt seine Versuche in Sonnenschein's Laboratorium in Berlin mit 1/4 Centner Senfsamen an; anstatt farbloser Krystalle, erhielt er nur bittere, braungelbe, syrupartige Massen. Er erklärt alles für Lug und Trug, was Bussy über sein myrons. Kali veröffentlicht und meint, derselbe habe schwefels. Kali für myrons. Kali gehalten.

In dem Folgenden theile ich einige Versuche mit, die ich in Gemeinschaft mit meinem zweiten Assistenten Herrn W. Lange aus Brahmsche in Hannover angestellt habe, um einiges Licht in diese Verhältnisse zu bringen. Dabei muss ich gleich im Voraus bemerken, dass es uns gelungen ist, schon aus 1 Pfd. schwarzen Senf gegen 1 Gramm farbloses krystallisirtes myronsaures Kali zu erhalten.

Ein Pfund gestossener schwarzer Senf wurde zweimal, jedesmal mit 24 Unzen Weingeist von 80 Vol. Proc. heiss ausgezogen und der Rückstand zweimal hintereinander mit kaltem Wasser.

Der erste weingeistige Auszug war braungelb, der zweite hellgelb gefärbt. Beim Erkalten schied sich ein dickes grünlich gefärbtes fettes Oel ab, welches durch ein Filter getrennt wurde. Von den beiden weingeistigen Auszügen wurde im Wasserbade der Spiritus abdestillirt. Aus dem Retortenrückstande schied sich beim Erkalten ein ölig harziger Körper ab, welcher ebenfalls abfiltrirt wurde. Für sich geglüht, gab dieser Körper einen sauer reagirenden kohligen Rückstand (Gehalt von Phosphorsäure); mit

Salpeter geschmolzen schwefelsaures Kali; mit Kalk geglüht Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löste das Harz anfangs mit brauner, später purpurroth werdender Farbe. Ammoniak löste dasselbe vollständig auf; Essigsäure fällte es daraus in gelben Flocken, die sich in Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösten. Das Interessanteste an diesem Körper ist sein Gehalt an Phosphor. Schon im Sonnenrosensamen beobachtete ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Kromayer einen ähnlichen phosphorhaltigen öligen Körper.

Die von dem öligharzigen Körper abfiltrirte wässrig-weingeistige Lösung schmeckte stark bitter und besass eine tief dunkelbraune Farbe. Sie wurde mit Knochenkohle behandelt und filtrirt. Das Filtrat war noch gelblich gefärbt und schmeckte noch bitter. Der noch beigemengte Weingeist wurde deshalb durch Verdunstung entfernt und die wässrige Flüssigkeit abermals mit Knochenkohle behandelt. Das Filtrat erschien jetzt farblos und zeigte nur faden Geschmack. Die mit reinem Wasser mehrmals ausgewaschene Knochenkohle wurde mit Weingeist von 80 Vol. Proc. ausgekocht und die filtrirte Lösung eingedunstet. Weder beim Stehen an der Luft, noch unter der Glocke der Luftpumpe über conc. Schwefelsäure war der Syrup zum Krystallisiren zu bringen. Die aus der ersten Kohle ausgezogene Portion war bräunlich, die aus der zweiten Kohlenportion hellgelb gefärbt. Beide Portionen verhielten sich aber gegen Reagentien gleich. Die wässrige Lösung schmeckte bitter, röthete das blaue Lakmuspapier, gab mit Jodwasser einen rothbraunen Niederschlag; mit Gerbsäure einen gelblichweissen; mit Quecksilberchlorid einen grauweissen Niederschlag; mit Platinchlorid einen käsigen gelben Niederschag. (Ein Theilchen der trocknen, organischen Substanz auf Platinblech verbrannt, liess einen geringen unschmelzbaren Rückstand, der nicht alkalisch reagirte).

Mit Goldchlorid einen röthlichen Niederschlag, nach und nach in Purpurroth übergehend.

Salpeters. Silberoxyd einen gelblichweissen Niederschlag.

Eisenchlorid rothe Färbung, (dem Schwefelcyankalium ähnliche Reaction).

Salpeters. Quecksilberoxydul gelbweisse Fällung.

Phosphors. Natron geringe Fällung.

Schwefelcyankalium Erhöhung der gelben Farbe und Erzeugung einer lebhaft gelbgrünen Fluorescenz, ähnlich der des Uranoxydglases; keine Fällung.

Ammoniak Erhöhung der gelben Farbe, grünes Schillern des Gemisches.

Keine Fällung bewirkte: Bleiessig, Chlorbaryum.

Diese Reactionen lassen ein Alkaloïd vermuthen, welches als saures Salz vorhanden ist. Allein unsere Bemühungen, dieses Alkaloid zu isoliren, blieben erfolglos, indem dabei immer Zersetzungsprodukte auftraten, denen die Eigenschaft, mit dem kalten wässrigen Aufguss des gepulverten gelben Senfs ätherisches Senföl zu erzeugen, verloren gegangen war, während dieselbe dem alkaloidartigen gelben Körper in hohem Grade zukommt.

Wurde die wässrige Lösung mit Salzsäure gekocht, so entwickelte sich ein Geruch nach saurem Kohl, Eisenchlorid röthete nun die Flüssigkeit nicht mehr, Gerbsäure und Quecksilberchlorid gaben keine Fällungen mehr, die Flüssigkeit reducirte jetzt aus der alkalischen Kupferoxydlösung rothes Kupferoxydul, was mit der unveränderten Lösung nicht geschah.

Ein Theil des sauren Alkaloidsalzes wurde mit doppeltkohlens. Natron und Aether behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine geringe Menge einer eigenthümlich, nicht unangenehm riechenden Substanz zurück, die durch Gerbsäure nicht gefällt wurde.

Der in Aether unlösliche Theil wurde zur Syrupsdicke verdunstet und der Rückstand mit Alcohol ausgezogen.

Die Auflösung, nach Zusatz von Wasser und Entfernung des Weingeist durch Verdunsten, hatte den bitteren Geschmack verloren und Gerbsäure gab keine Fällung mehr, wohl aber Bleiessig.

Mit Kalilauge übergossen entwickelte sich in der Kälte ein wenig Ammoniak, etwas reichlicher in der Wärme.

Der mit Quecksilberchlorid erhaltene Niederschlag bestand aus mikroskopischen Körnchen, durchaus amorph. Auch aus weingeistiger Lösung krystallisirt derselbe nicht. Mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche

mit gelbem Senf zusammengebracht kein Senföl entwickelte. Auch aus dem gebildeten Schwefelquecksilber zog Alkohol nichts Alkaloidartiges aus, nichts was Senföl bilden konnte.

Dem Sublimat-Niederschlage war eine kleine Menge Quecksilberchlorür Hg^2Cl beigemengt.

Die vom Sublimat-Niederschlage abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit enthielt jetzt etwas Schwefelsäure, die vorher nicht nachweisbar war. (Bleiessig und Chlorbaryum gaben Niederschläge). Eisenchlorid, Gerbsäure, gelbes Senfpulver gaben keine Reactionen mehr.

Verdünnte Schwefelsäure schied beim Stehen geringe Mengen von Gyps aus. Es scheint sonach etwas myrons. Kalk beigemengt zu sein.

Dass Goldchlorid verändernd auf den alkaloidartigen Körper einwirkte, ergab sich aus der Veränderung der Farbe aus hellroth in purpurroth.

Es ergiebt sich aus dem Angeführten, dass der alkaloidartige Körper zu der Myronsäure in einer genauen Beziehung stehen muss, da er mit Myrosyn haltiger Flüssigkeit ätherisches Senföl liefert; dass er leicht veränderlich ist, namentlich unter dem Einfluss leicht reducirbarer Edelmetallverbindungen und Alkalien. Vielleicht ist derselbe eine Amidverbindung der Myronsäure. Zu den Reactionen desselben füge ich noch die folgenden:

Chlorwasser und Bromwasser geben mit der gelben Lösung keine Fällung, aber eine rothe Färbung, ins Bräunliche.

Salpetrige Salpetersäure färbt dieselbe intensiv purpurroth. Conc. Schwefelsäure färbt rothbraun.

Verhalten der durch Thierkohle entfärbten Flüssigkeit.

Sie gab mit Bleiessig Fällung.

Mit Kalilauge gekocht, entwickelt sie Ammoniak, beim Ansäuern mit Salzsäure aber keinen Schwefelwasserstoff.

Beim Verdunsten liess sie einen klaren, beinahe farblosen Syrup von süss-bitterlich-salzigem Geschmack. Die Trommer'sche Probe auf Zucker gab erst eine Abscheidung von Kupferoxydul, als

der Syrup mit Salzsäure gekocht worden war. Der unveränderte Syrup wurde mit Alcohol ausgezogen, der Alcohol verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen. Der letztere hatte geringe Mengen einer sauerschmeckenden Substanz aufgenommen. Der in Aether unlösliche Theil, in Wasser gelöst gab mit Jodwasser keine Fällung, ebensowenig mit Gerbsäure. Silberlösung wurde erst nach Zusatz von Ammoniak reducirt. Mit gepulverten gelben Senf und Wasser in Berührung, gab die wässrige, bitterlich schmeckende Lösung sehr bald eine kräftige Entwicklung von Senfölgeruch.

Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Die wässrigen Auszüge.

Der erste Auszug gab Fällungen mit Gerbsäure, Sublimat, Kaliumeisencyanür, Bleiessig. Keine Fällung durch Spiritus, Salpetersäure.

Beim Kochen mit Kali entwickelte sich Ammoniak, auf Zusatz von Salzsäure entwich Schwefelwasserstoffgas, ohne dass die Flüssigkeit sich trübte. Die salzs. Flüssigkeit wurde noch durch Gerbsäure gefällt, aber nicht mehr durch Kaliumeisencyanür.

Der zweite wässrige Auszug gab Fällungen mit Gerbsäure, Sublimat, Kaliumeisencyanür, Bleiessig. Schwache Fällung mit Spiritus, Salpetersäure. Beim Kochen trübte sich die Flüssigkeit. Gegen Kalilauge und Salzsäure verhielt sie sich wie der erste Auszug.

Der erste wässrige Auszug gab mit gelbem Senfpulver zusammengebracht noch sehr starke Senfölbildung, der zweite Auszug gab solche etwas schwächer, aber immer noch deutlich genug.

Die vereinigten wässrigen Auszüge wurden bis zur Syrupdicke verdunstet, der Rückstand mit Weingeist heiss ausgezogen, die beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit filtrirt und weiter eingedunstet.

Beim Stehen hatten sich an der Aussenseite des Filters kleine weissglänzende Krystalle angesetzt, welche mit dem Pulver von gelbem Senf und Wasser angerieben eine kräftige Entwicklung von ätherischem Senföl zeigten. Sie gaben keine Fällung mit Gerbsäure und mit Sublimat. Sie mussten das Bussy'sche myrons. Kali sein. Aus der concentrirten Flüssigkeit schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche un-

krystallisirt völlig weiss wurden. Sie reagirten neutral, schmeckten kühlend bitter, gaben mit dem Pulver vom gelben Senf und Wasser eine kräftige Senfölentwicklung und verbrannten unter stechendem Geruch und Verkohlung mit Zurücklassung von neutralem schwefelsaurem Kali. 0,283 Gramme lufttrocknes myronsaures Kali gaben bei 100° C. getrocknet nur 0,003 Grammen Wasser. 0,275 Gramme völlig trocknes Salz liefert 0,054 Gramme KO,SO^3 = 19,63 Proc. KO,SO^3. Wir sind mit der weiteren Untersuchung der beschriebenen Stoffe beschäftigt.

Jena im Mai 1860.

Bereitung von unterphosphorigsaurem Kalk und Natron $CaO, 2HO, PO$ und $NaO, 2HO, PO$.

Von W. Engelhardt, Apotheker.

(Eingesandt am 9. Juni.)

Zur zweckmässigen Darstellung dieser beiden jetzt in die Mode gekommenen Salze sind schon in verschiedenen Zeitschriften Vorschläge gemacht worden, welche, nur in der Art der Ausführung verschieden, darin übereinstimmen, dass Phosphor mit Kalk oder Natron und Wasser bei möglichstem Abschluss der Luft gekocht werden soll. Aber gerade die Ausführung der Operation in Gefässen von Glas mit langen Glasröhren zur Ableitung der Gase, wie es vorgeschlagen wurde, macht diese Arbeiten für den Praktiker weniger handlich und es lag daher nahe, die Anwendung weniger zerbrechlicher Gefässe zu versuchen. Wie ich mich wiederholt überzeugt habe, gelingt es auch in der That ganz gut in einem eisernen Grapen, der mit gutschliessendem Deckel versehen ist, wenn man die Arbeit auf einem Windofen vornimmt, welcher in ein Vorkamin gestellt wird, um den lästigen Gasen einen Ausgang durch den Rauchfang zu gestatten. Die Bereitung dieser beiden Salze werde ich in folgendem zur Ausführung im pharmazeutischen Laboratorium ausführlich beschreiben.

1) Calcaria hypo-phosphorosa.

In einem eisernen Grapen von ungefähr 8 bad. Maas Inhalt

lösche man 8 Unzen frisch gebrannten Kalk durch Uebergiessen mit heissem Wasser, fälle nach dem Zerfallen desselben den Grapen bis zu $^3/_4$ mit Wasser an, trage 2 Unzen in kleine Stücke zerschnittenen Phosphor hinein und nachdem der Deckel in der Weise aufgesetzt ist, dass nur ein schmaler Spalt den Austritt des Wasserdampfes und der Gase gestattet, bringe man den Inhalt des Grapens in lebhaftes Kochen. Es findet, wenn einmal die Einwirkung des Phosphors auf den Kalk begonnen hat, eine lebhafte Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas PH^3 statt, welches mit den Wasserdämpfen am Rande des Grapens ausströmt, um theils als selbstentzündliches Gas sogleich zu verbrennen oder als übelriechendes nicht entzündliches Gas in die Luft zu entweichen.

Man unterhält das Kochen ungefähr 8 Stunden lang, nach welcher Zeit die Gasentwicklung nur noch gering sein wird, oder überhaupt so lange als letztere lebhaft stattfindet. Man setzt nun den Deckel ganz schliessend auf und lässt den Grapen mit seinem Inhalt vollständig erkalten. Der möglichste Abschluss der Luft, welcher hier erreicht einestheils wird, indem der leere Raum des Grapens während des Kochens mit Wasserdämpfen angefüllt ist und anderntheils durch den nachfolgenden völligen Verschluss ist nothwendig um die Bildung von unlöslichem phosphorsauren Kalke zu erschweren. Nach dem Erkalten wird die Lösung vom Rückstande abfiltrirt und dieser vollständig ausgewaschen; am Boden des Grapens wird man den nicht aufgelösten Phosphor finden, zu einer Masse zusammengeflossen und erstarrt.

Das Filtrat enthält unterphosphorigsauren Kalk nebst freiem Aetzkalk; Eisen kann wegen des grossen Ueberschusses von Kalkhydrat nicht darin sein.

Um den freien Aetzkalk zu entfernen, soll man nach den bisherigen Angaben Kohlensäure hineinleiten, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufzulösen beginnt, d. h. doppelt kohlensaurer Kalk zu entstehen anfängt.

An dieser Operation habe ich eine Aenderung versucht, indem ich den freien Kalk durch die Einwirkung der athmosphärischen Kohlensäure während des Eindampfens fällte. In Laboratorien wo ein Dampfapparat immer geheitzt wird, macht eine Abdampfung weniger Mühe, als das länger fortgesetzte Einleiten eines gleichmässigen Koh-

lensäurestromes. Die Absicht wird auch dadurch bis auf einen geringen Rückhalt von freiem Kalke erreicht und da der unterphosphorigsaure Kalk in Wasser sehr leicht löslich ist, so hat man den Abdampfungsrückstand nur in wenig Wasser heiss wieder aufzulösen, um den kohlensauren Kalk durch ein Filter davon zu trennen. Diese Lösung wird nun auf dem Dampfapparate eingedampft bis zur starken Salzhaut und dann in derselben Porzellanschale im Trockenschranke der langsamen Krystallisation in gelinder Wärme überlassen.

Es bilden sich weisse perlmutterglänzende Blätter.

Die Bildung des unterphosphorigsauren Kalkes findet auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber langsam statt.

Wenn man nämlich fein granulirten Phosphor mit einem aus frisch gelöschtem Kalke bereiteten dünnen Kalkbrei in einer Glasflasche zusammenbringt, so bemerkt man sehr bald den Geruch nach Phosphorwasserstoff. Lässt man einige Wochen stehen, indem man bisweilen umschüttelt, um das abgesetzte Kalkhydrat wieder mit der Flüssigkeit zu mischen, so wird man nach einigen Wochen, während welcher Zeit immer, aber besonders beim Umrütteln PH_3 entweicht, nach dem Abfiltriren und Eindampfen der Flüssigkeit eine kleine Menge unterphosphorigsauren Kalk gewinnen. Das sich dabei entbindende Phosphorwasserstoffgas ist kein selbstentzündliches.

2) Natrum hypo-phosphorosum.

Zur Bereitung dieses Salzes soll nach den Angaben der Lehrbücher und Zeitschriften eine Aetznatronlauge mit Phosphor auf die gleiche Weise wie Kalk behandelt werden, aber es blieb dann immer die schwierige Aufgabe das freie Alkali von der gebildeten Salzlösung zu trennen, wozu auch mehr oder weniger umständliche Methoden vorgeschlagen worden sind. Weit einfacher und völlig rein von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron stellt man sich dieses Salz auf folgende Weise dar:

Man erhitzt eine mässig concentrirte Lösung des vom Aetzkalk durch Eindampfen, Wiederauflösen und Filtriren befreiten unterphosphorigsauren Kalkes und setzt mit Vorsicht, um einen Ueberschuss zu vermeiden, eine Lösung von einfach kohlensaurem Natron in 3 Th. Wasser hinzu, so lange ein Niederschlag von kohlensaurem Kalke ent-

steht; die Bestandtheile setzen sich nämlich einfach um in lösliches unterphosphorigsaures Natron und unlöslichen kohlensauren Kalk. Um einen Ueberschuss der Soda wieder corrigiren zu können, behält man sich einen Theil der Kalksalzlösung zurück. Wenn dann der Zeitpunkt erreicht ist, wo in einer abfiltrirten Probe weder durch die Lösung der Soda, noch durch die des unterphosphorigsauren Kalkes mehr ein Niederschlag entsteht, so erhitzt man die Flüssigkeit nochmals zum Kochen, filtrirt von dem kohlensauern Kalke ab und lässt das Filtrat auf dem Dampfapparate eindampfen. Das Natronsalz krystallisirt schwieriger als das des Kalkes und man kann es daher zur Trokene abdunsten; es enthält auch in dieser Form die 2 Aequivalente chemisch gebundenes Wasser. —

Um sich zu überzeugen, ob man an obigen Präparaten oder an solchen durch den Handel bezogenen die richtige chemische Verbindung besitzt, prüft man sie folgendermassen:

Beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem Proberöhrchen detonirt es mit lebhafter Flamme, bläht sich dann stark auf und hinterlässt pyrophosphorsaures Natron.

Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen, preussischen und sächsischen Pharmacopöen, von Dr. J. Gottlieb, Professor der Chemie am Joanneum in Gratz etc. Berlin, Renger'sche Buchhandlung 1859.

Das uns nun vollendet vorliegende Werk haben wir mit Freuden zu begrüssen alle Ursache; denn es ist bis jetzt das einzige seiner Art.

Es ist ein Werk, welches die Ansprüche, die man an ein Lehrbuch zu stellen berechtigt ist, so vollkommen erfüllt, wie kein einziges der ihm vorausgegangenen.

Ganz besonders anerkennenswerth finden wir, dass es sich von der Pharmaceutik so weit emancipirt hat, dass wir eher geneigt wären es als ein Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten zu bezeichnen, als es mit dem Titel, den ihm der Verfasser giebt, zu belegen.

In der Vorrede lesen wir folgenden unbestreitbaren Satz, den sich je-

der Apotheker und besonders jeder noch im Studium begriffene Pharmaceut dreifach mit Rothstift unterstreichen sollte: **„Soll der Apotheker überhaupt Chemie verstehen, so mag er sie tüchtig und wissenschaftlich betreiben.“**

In unsern jetzigen Verhältnissen ist es eine unbedingte Nothwendigkeit, dass der Apotheker Chemie verstehe. Der Apotheker muss Chemiker sein, wenn er seine Stellung, die ihm der Staat und die Gesellschaft anweist, ausfüllen will. Chemiker kann aber nur der werden, welcher die Chemie wissenschaftlich betreibt und vor der Hand davon absieht, dass ihre Lehren der verschiedensten Anwendung im praktischen Leben fähig sind. Hat er sich in der Wissenschaft eingebürgert, so kommt er nie in die Lage gestehen zu müssen, dass ihm die neuen Thatsachen unverständlich seien, dass die neuern Lehren über seinen Horizont hinausgehen, was wir leider gerade heutzutage so oft zu hören Gelegenheit haben. Wenn wir nur bedenken, dass unter den von der Wissenschaft neu gefundenen Thatsachen immer einige sind, die in der Pharmacie zur Benützung kommen, so geht daraus schon, abgesehen von allen andern Gründen, rein nur in Berücksichtigung der geschäftlichen Interessen als unzweifelhaft hervor, dass der Apotheker die Fähigkeit besitzen muss, der unaufhaltsam fortschreitenden Wissenschaft ohne Schwierigkeit zu folgen.

Diese Fähigkeit kann aber nur der Apotheker besitzen, welcher zugleich wissenschaftlich gebildeter Chemiker ist.

Wir müssen demnach dem Verfasser vollständig beistimmen, wenn er von seinem Buche sagt: „Es soll nur Chemie lehren, nicht Pharmacie.“

Wenn wir nun danach fragen, ob es dem Verf. gelungen ist, seine Aufgabe zu lösen, so müssen wir diese Frage im Allgemeinen bejahen. Die Einleitung, von welcher freilich viele Punkte erst dann verständlich werden, wenn der Lernende schon eine Anzahl von Thatsachen kennen gelernt hat, ist zwar kurz gehalten, aber fast in allen Sätzen klar und präcis. Als besonders schätzenswerth ist hervorzuheben, dass der Verf. die verschiedenen Bedingungen berücksichtigt und näher besprochen hat, welche bei dem Zustandekommen von chemischen Reactionen unterstützend und hindernd mitwirken. Wünschenswerth wäre es gewesen, dass bei der Lehre von den Aequivalenten und Atomen

nicht blos die früheren, sondern auch die neueren Ansichten mitgetheilt worden wären, weil nur mit Zugrundelegung dieser die neueren Anschauungsweisen von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen vollkommen verständlich werden. Diese neueren Ansichten über Aequivalent, Atom und Molecül hätten sich sehr zweckmässig der früheren von Berzelius aufgestellten anreihen und in den Capiteln über die empirischen und rationellen Formeln, sowie über chemische Constitution, welche beiläufig bemerkt der Betrachtung über Aequivalent etc. hätte folgen müssen, noch weiter ausführen lassen. Dies hätte um so mehr geschehen müssen, als in der Einleitung zur organischen Chemie ebenfalls davon keine Rede ist.

Diese letztere Einleitung, ebenfalls kurz, ist in den meisten Parthien ebenso präcis und leicht verständlich, wie wir dies von der Einleitung in die unorganische Chemie gerühmt haben. In einzelnen Capiteln vermissen wir jedoch die vollständige Ausführung der neueren Anschauungsweise. So hätten wir ganz besonders ein tieferes Eingehen auf den Sinn und die Bedeutung der typischen Formeln gewünscht, ohne Frage wäre es zweckmässig gewesen die Präexistenz der Radicale nicht so bestimmt auszusprechen, sondern vielmehr die Radicale als solche Atomgruppen zu bezeichnen, welche nur bei der chemischen Reaction selbst in Betracht kommen und eine bestimmte Rolle spielen, in sofern sie sich dem Reagens gegenüber unter den obwaltenden Bedingungen unzerlegbar wie ein Element verhalten. Und es hätte ganz besonders hervorgehoben werden sollen, dass eine solche Atomgruppe aber, die bei der Einwirkung eines gewissen Reagens und unter dem Einfluss bestimmter Bedingungen die Rolle eines Radicals spielt, unter anderen Verhältnissen weiter zersetzt werden und in ein anderes Radical verwandelt werden kann.

Was nun die Behandlung und Ausführung des speciellen Theils der unorganischen Chemie betrifft, so ist es dem Verf. sehr gut gelungen unter allen bekannten Thatsachen diejenigen auszuwählen, welche, wenn man so sagen darf, den wissenschaftlich-chemischen Verstand auszubilden ganz besonders geeignet sind. Er hat bei den Darstellungsmethoden in richtiger Weise mehr die chemischen Vorgänge, als die specielle Ausführung der Operationen berücksichtigt. Wenn man den chemischen Vorgang, der in's Werk gesetzt werden soll und die

Bedingungen kennt, unter welchen er richtig verläuft, so weiss man Alles was nöhig ist um die Operation selbst auszuführen. Man kann sich dann die nöthigen Apparate construiren und ist zugleich im Stande zu beurtheilen, aus welchem Material dieselben gemacht sein dürfen.

In manchen Fällen hätten die chemischen Eigenschaften der Körper etwas vollständiger oder ausführlicher abgehandelt sein können, z. B. ist bei der salpetrigen Säure fast nichts von chemischen Eigenschaften erwähnt, bei der schwefligen Säure ist zwar gesagt, dass sie ausser ihrer reducirenden Wirkung auch manchmal eine oxydirende auszuüben im Stande sei, es werden dafür aber keine Beispiele, die gerade sehr instructiv gewesen wären angeführt etc.

Die organische Chemie ist in ihren einzelnen Theilen sehr befriedigend. Man vermisst nur das verknüpfende Band, das System, welches die einzelnen Thatsachen zu einem Lehrgebäude zusammenfügt. Gerade für den Zweck, den der Verf. durch sein Buch zu erreichen bestrebt ist, halten wir ein auf chemische Grundlagen gebautes System für eins der bedeutendsten Hülfsmittel, welche wir überhaupt dem Studirenden zu bieten im Stande sind. Für den Pharmaceuten halten wir ein solches aber ganz besonders, wir möchten sagen unbedingt für nothwendig, weil er ohnehin durch seinen ganzen Bildungsgang und speciell durch seine mehrjährige Beschäftigung in der Receptur nur allzusehr an unzusammenhängendes Denken gewöhnt ist. Gerade diese Gewöhnung erschwert dem Lernenden das Studiren, wie dem Lehrer den Unterricht sehr bedeutend.

Wir verkennen andererseits die Schwierigkeit nicht, welche heute noch für die Systematik in der Chemie vorhanden ist. Immerhin gelingt es aber doch einen sehr grossen Theil der organischen Körper und gerade die bestuntersuchten systematisch zu ordnen.

Der Verf. hat sich wie es uns scheint bei der Zusammenstellung der organischen Verbindungen zu sehr an ihre genetischen Beziehungen gehalten. Es lässt sich nach einer solchen Zusammenstellung zwar auch studiren, aber der Ueberblick über das grosse Heer von Thatsachen ist zu sehr erschwert. Wenn wir annehmen, dass dem studirenden Pharmaceuten immer ein Lehrer zur Seite steht, der ihn auf die Analogien aufmerksam macht, so wird das vorliegende Buch jedenfalls mit dem besten Erfolge benutzt werden. Wie der Verf. in

dem unorganischen Theil ausschliesslich dualistische Formeln gebraucht, so bedient er sich in der organischen neben diesen auch der typischen, was sehr anzuerkennen ist. Gerade durch das Nebeneinanderstellen und Vergleichen verschiedener Ansichten kann sich der Studirende ein eigenes Urtheil über den Werth jeder Ansicht bilden.

Der Verf. hat in den beiden Bänden ein sehr reiches Material zusammengebracht. Wir sind der Ueberzeugung, dass das Buch dem ganzen pharmaceutischen Publicum eine sehr willkommene Erscheinung ist. Die Lehrer werden ganz besonders erfreut sein, dass sie endlich einmal in der Lage sind, ein Buch zu haben, welches sie dem Pharmaceuten empfehlen können. Dem Apotheker wird es ein vortreffliches Nachschlagebuch sein. Der Verleger hat das Buch so ausgestattet, dass man gerne darin liest. Die im Allgemeinen gut ausgeführten Holzschnitte tragen sehr zur Erleichterung des Unterrichts bei. E.

Nachtrag zu dem Acetylengas.

Vergleicht man die Eigenschaften des von Berthelot untersuchten Acetylens[1]) mit dem von Edm. Davy entdeckten Gas[2]), welches die schwarze bei der Bereitung des Kaliums aus geglühtem Weinstein und Kohle erhaltene Masse mit Wasser entwickelt, so kann man an der Identität der beiden Gase kaum zweifeln. In dem Handbuch von Gmelin B. IV. 510 findet sich letzteres Gas als Kluma mit der Zusammensetzung

Kohlenstoff	92,31
Wasserstoff	7,69
	100,00

dem specifischen Gewicht 0,9013 und der Formel C_4H_2 angeführt. Auch die Eigenschaft des Gases mit Chlor im zerstreuten Licht zu explodiren, und seine Löslichkeit im Wasser sind in dem Handbuch bereits angegeben.

Berichtigung.

R. Schneider theilt nachträglich mit (Pogg. Ann. CX. 152), dass die in dieser Zeitschrift III. 332 beschriebene krystallisirte Verbindung durch Herrn Schellbach bei Anwendung eines Stibäthyls erhalten würde, welches, wie sich später herausstellte, Jodäthyl enthielt. Mit reinem Stibäthyl würden diese Krystalle nicht erhalten. Setzt man aber etwas Jodäthyl zu, so erhält man diese Krystalle, denen etwas Senföl hartnäckig anhaftet, und die, als sie durch wiederholtes Umkrystallisiren davon befreit wurden, sich als Stibäthyliumjodür erwiesen. L.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift B. III. 360.

2) Records of gener. science, Nov. 1836. — J. pharm. Mars 1837. p. 148. — Ann. Ch. Pharm. XXIII. 144. — Berzelius Jahresb. XVII. 96.

Ueber die Constitution einiger wässrigen Säuren von constantem Siedepunkte.

Von H. E. Roscoe[1]).

(Eingesandt am 1. Juli.)

Einige flüchtige Säuren haben bekanntlich die Eigenschaft, dass wenn Mischungen derselben mit beliebigen Mengen Wassers unter gewöhnlichem Luftdrucke hinlänglich lange gekocht werden, stets ein Zeitpunkt eintritt, von welchem an Wasser und Säure in demselben Verhältnisse verdampfen, in welchem sie im Rückstande enthalten sind. Man hat seither solche Rückstände, welche natürlich bei fortgesetztem Kochen weder Zusammensetzung noch Siedepunkt ändern, als wirkliche Hydrate betrachtet und sich desshalb für berechtigt gehalten, atomistische Formeln für dieselben aufzustellen.

Bezüglich der wässrigen Salzsäure haben nun aber Roscoe und Dittmar[2]) schon vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Zusammensetzung einer beim Sieden unverändert bleibenden Salzsäure sich stetig ändert mit dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet, dass es mithin nur ein Zufall ist, wenn die bei 0,76 Barometerstand erhaltene Flüssigkeit einen der Formel ClH + 16HO genau entsprechenden Gehalt zeigt.

Dieselben haben ferner gezeigt, dass die Zusammensetzung einer wässrigen Salzsäure, welche in einem Strome trockner Luft scheinbar als ein Ganzes verdampft, veränderlich ist mit der Temperatur, bei welcher das Durchleiten der Luft stattfindet.

---

1) Auszug aus dem Manuscript des Verf. mit dessen Bewilligung mitgetheilt von Dittmar.

2) Annal. d. Ch. Pharm. CXII 327.

Da es hiernach unendlich viele wässrige Salzsäuren gibt, von welchen eine jede (unter gewissen Umständen) weder beim Kochen noch beim Durchstreichen trockner Luft verändert wird, so ist es wohl am natürlichsten, diese Unveränderlichkeit beim Verdampfen aus rein physikalischen Gründen zu erklären, was Roscoe und Dittmar auch versucht haben.

Prof. Roscoe hat nun auch die wässrige Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure, die Salpetersäure und die Schwefelsäure in Bezug auf ihr Verhalten beim Kochen und beim Durchstreichen trockener Luft näher untersucht und gefunden, dass sich dieselben ganz ähnlich, wie die Salzsäure verhalten. Indem wir bezüglich der Untersuchungsmethoden und der analytischen Belege auf die nächtens erscheinende Abhandlung verweisen, theilen wir im Folgenden unsern Lesern die Hauptresultate mit, zu welchen der Verfasser gelangt ist.

1) Bromwasserstoff. Bei fortgesetztem Kochen, unter einem Druck von 760^{mm} Quecksilber, entsteht aus Säure von beliebiger Stärke stets eine solche von 47.8% BrH[1]).

Beim Kochen unter 1952^{mm} Druck bleibt eine solche von 46.3% BrH unverändert. (Siedepunkt: 153° C.)

In einem Strome trockener Luft verdampft ohne Aenderung der Zusammensetzung:

Bei 100° C. eine Säure von 49.3% BrH
„ 15° „ „ „ „ 51.8% „

2) Jodwasserstoff. Beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke 760^{mm}, welches, um Oxydation zu verhüten, in einem langsamen Strome trocknen Wasserstoffs stattfand, wurde stets ein Rückstand von 57.00% JH erhalten[2]). Versuche unter künstlich verändertem Drucke wurden nicht angestellt.

Im trocknen Wasserstoffstrom verdampft ohne Zusammensetzungsänderung:

Bei 100° eine Säure von 58.2% JH
„ 15° „ „ „ 60.3% JH.

---

1) Bei 762^{mm} wurde eine Siedetemperatur von 126° beobachtet.

2) Siedepunkt bei 774^{mm} 127° C.

3) Fluorwasserstoff. Die Versuche mit dieser Säure boten erhebliche experimentelle Schwierigkeiten dar, es ist daher nicht zu verwundern, wenn die vom Verf. gegebenen Zahlenresultate keine ganz befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Beim Kochen von verdünnter sowohl, wie rauchender Flusssäure (1% bis 41% FH enthaltend) in einem Platintiegel entstanden Rückstände, deren Gehalt an FH zwischen 36.0 und 38.0% schwankte. Das Mittel aus allen Versuchen war 37.0%.

Bei längerem Stehen einer wässrigen Säure über Aetzkalk in einem bleiernen Exsiccator änderte sich der Gehalt des Rückstandes an FH nicht mehr weiter, wenn derselbe 32.5% erreicht hatte.

Salpetersäure. Es ist sehr fraglich, ob irgend ein Chemiker jemals das wahre Monohydrat dieser Säure (NO_6H) in Händen gehabt hat. Durch Destillation einer, auf gewöhnliche Weise erhaltenen, sehr concentrirten Säure mit Schwefelsäurehydrat gelingt es zwar leicht, eine schwefelsäure- und chlorfreie rothe Säure zu erhalten, welche bei der volumetrischen Analyse sogar scheinbar etwas mehr als 100% NO_6H ergiebt. Versucht man jedoch die niederen Stickoxyde, welche diesen Ueberschuss bei der Analyse veranlassen, durch Kochen oder vermittelst eines Stroms trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu entfernen, so gelingt diess zwar, gleichzeitig zersetzt sich aber auch das Salpetersäurehydrat selbst in niedere Oxyde und zurückbleibendes Wasser. Es gelang einmal, eine farblose Säure von 99.8% zu erhalten. Wurde diese einige Zeit gekocht, so enthielt der Rückstand nur noch 95.8%; eine solche Säure aber lieferte bei andern Versuchsreihen durch weiter fortgesetztes Kochen unter gewöhnlichem Drucke als Endresultat ein Gemisch von 68.0% NO_6H[1]).

Genau dieselbe Flüssigkeit erhält man, wenn man eine noch so verdünnte Säure so lange kocht, bis der Rückstand eine constante Zusammensetzung erlangt hat.

Wenn Unveränderlichkeit beim Sieden das einzige Kennzeichen wäre, welches eine homogene flüchtige Flüssigkeit vor einer Mischung mehrerer auszeichnet, so hätte eine Salpetersäure mit einem Gehalt

1) Bei 135mm siedet eine solche Säure bei 120°5 C. Das spec. Gewicht bei 15°5 ist 1.414.

an Monohydrat von 68.0% ein grösseres Recht auf den Namen einer chemischen Verbindung, als das Monohydrat selbst! — Die Zusammensetzung einer unverändert siedenden Säure ist übrigens hier, wie in den übrigen Fällen mit dem herrschenden Drucke veränderlich.

Bei einem Druck von 75mm entsteht eine Säure von 66.7%[1] NO_3H.
„ „ „ „ 1220mm „ „ „ „ 68.6%. „

Ein trockner Luftstrom lässt unverändert:

Bei 100° C. eine Säure von 66.2% NO_3H.
„ 60° „ „ „ „ 64.5% „
„ 15° „ „ „ „ 64.0% „

Auch hier verhält sich das Monohydrat selbst nicht anders, wie jede beliebige verdünnte Säure.

Schwefelsäure. Eine ausgedehnte Versuchsreihe bestätigte vollkommen die schon früher von Marignac erhaltenen Resultate, wonach eine beliebige Mischung von Monohydrat mit Wasser oder auch mit Anhydrit (rauchende Säure) bei fortgesetztem Sieden unter 760mm Druck erst dann eine constante Zusammensetzung erlangt, wenn der Rückstand 98.6% SO_4H enthält.

Versuche unter künstlich geändertem Drucke, sowie mit trockner Luft wurden nicht angestellt.

Untersuchung der Methyl- und Aethylverbindungen des Arsens.

Von A. Cahours.

Compt. rend. I. 1022 (3. Juni 1860.)

Vergleicht man das Ammoniak mit den Verbindungen der ihm verwandten Körper (Phosphor, Arsen, Antimon) so bemerkt man bedeutende Unterschiede in den chemischen Eigenschaften, obgleich hinsichtlich der Zusammensetzung ein vollkommener Parallelismus herrscht. Durch Vertretung des Wasserstoffs durch äquivalente Mengen Methyl und Aethyl erhält man Verbindungen, deren Formeln zwar ähn-

---

1) Der Siedepunkt war 65°—70° C.

lich den vorher erwähnten, deren chemische Eigenschaften aber schon einander näher gerückt sind. Betrachtet man dagegen die höchsten Aethylverbindungen allein, so wird die Analogie so gross, dass die chemische Geschichte dieser verschiedenen Verbindungen sich von einer einzigen derselben ableiten lässt.

Die Verbindungsfähigkeit dieser Produkte ist so stark, dass man sehr energische Einflüsse in Anwendung bringen muss, um das Gleichgewicht der bereits gebildeten aufzuheben. Die Chlor- Brom- und Jodverbindungen

$$NAe_4Cl \quad PAe_4Cl \quad AsAe_4Cl \quad SbAe_4Cl$$
$$NAe_4Br \quad PAe_4Br \quad AsAe_4Br \quad SbAe_4Br$$
$$NAe_4J \quad PAe_4J \quad AsAe_4J \quad SbAe_4J$$

können durch kochende concentrirte Kalilauge nicht zerstört werden.

Die correspondirenden Oxyde

$$NAe_4O \quad PAe_4O \quad AsAe_4O \quad SbAe_4O$$

sind so stark alkalisch, dass sie dem Kali und Natron gleich kommen. Wie diese zwei Alkalien bläuen sie das geröthete Lakmuspapier, zerstören die Haut, sättigen die stärksten Säuren, verseifen die fetten Körper und verhalten sich ähnlich den Alkalien gegen Metallsalze. Die Verbindungen dieser Oxyde sind isomorph mit den entsprechenden Kaliverbindungen, dasselbe gilt von den Chlorüren, Bromüren, Jodüren. Die Analogien sind so schlagend, dass wir in diesen Produkten die hervorstechenden Züge der chem. Geschichte der Alkalimetalle erkennen.

Das Kalium und Natrium können mit Jod die Verbindungen:

$$KJ \text{ und } KJ_3$$

bilden, man sollte daher erwarten, dass die Jodverbindungen

$$NAe_4J \quad PAe_4J \quad \text{etc.}$$

sich mit 2 Aeq. Jod verbinden um die den Kaliverbindungen analogen Verbindungen zu erzeugen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, Weltzien erhielt die folgenden Verbindungen:

$$NMe_4J_3$$
$$NAe_4J_3$$
$$NMe_3AeJ_3$$
$$NMeAe_3J_3$$

. . . .

Mit dem Arsenik erhielt C ähnliche Resultate. Diese Verbindungen krystallisiren in braunen metallglänzenden Nadeln, welche an die Krystalle des übermangansauren Kalis erinnern. Sie sind in Alkohol und Wasser, besonders in kaltem, nur wenig und auch in Aether nur schwierig löslich. C. erhielt folgende Verbindungen:

$$AsMe_4J_2$$
$$AsAe_4J_2$$
$$AsMe_3AeJ_2$$
$$AsMeAe_3J_2$$
$$AsMe_2Ae_2J_2$$

wenn man sich auf früher erhaltene Resultate, bezüglich der gegenseitigen Einwirkung des Jods und der Stibäthyle und Methyle stützt, so ist es leicht vorauszusagen, welche Wirkung die Hitze auf dergleichen Verbindungen haben wird. Die Verwandtschaft des Jods für das Methyl und das Aethyl wird sich auszugleichen streben und die Verbindungen auf die Gruppe

$$NX_3$$

zurückführen. Indem C. die Verbindungen $AsMe_4J_2$ und $AsAe_4J_2$ der Destillation unterwarf, erhielt er im ersten Fall Kakodyl und im zweiten Arsenbiäthyljodür oder Aethylkakodyl; zu gleicher Zeit entwickelt sich Aethyl- oder Methyljodür. Diese Reactionen erklären sich leicht nach folgender Gleichung

$$AsMe_4J_2 = 2\ MeJ + AsMe_2J,$$
$$AsAe_4J_2 = 2\ AeJ + AsAe_2J.$$

Es wird darnach sehr wahrscheinlich, dass wenn man 2 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Kakodyljodür oder 3 Aeq. Jod auf freies Kakodyl wirken lässt, man ein neues Aequivalent in der Form von Methyljodür abscheiden, und zugleich Arsenmonomethylbijodür erhalten wird. Die Erfahrung hat diese Erwartung vollkommen bestätigt.

Man hat in der That:

$$AsMe_2J + 2\ J = MeJ + AsMeJ_2$$
$$AsMe_2 + 3\ J = MeJ + AsMeJ_2$$

Verbindungen, welche beide der Gruppe

$$AsX_3$$

angehören. Destillirt man endlich Arsenmonomethylbijodür mit 2 Aeq.

d, oder lässt man 5 Aeq. Jod auf Kakodyl einwirken, so erhält m leicht

$$AsJ_3$$

ter Abscheidung des letzten Aequivalents Methyl in der Form von thyljodür. Das Aethylkakodyljodür liefert ähnliche Resultate

$$AsAe_2J + 2\ J = 2\ AeJ + AsJ_3$$

In dem Verhalten dieser Verbindungen sieht C. seine früher aussprochene Ansicht bestätigt, dass wenn die zusammengesetzten Raale bald die Rolle eines elektronegativen bald die Rolle eines elekpositiven Elements spielen, diess einestheils daher rührt, dass sie bil genug sind, um unter dem Einfluss gewisser Kräfte in Verbinngen ein- und austreten zu können, ohne dass das moleculäre Gleichwicht gestört wird, und dass anderntheils die einfachen Substanzen, lche Verbindungen mit ihnen eingehen, ihren Verwandtschaften zu nügen streben, wenn man sie in die geeigneten Bedingungen verzt.

Das Aethylkakodyl und das Arsenmonomethylbijodür verlieren Jod ähnlich den entsprechenden Methylverbindungen bei Gegenrt eines Ueberschusses von Silberoxyd und verwandeln sich in ystallisirbare Säuren, welche die auffallendsten Analogien mit der kodylsäure und Arsenmonomethylsäure haben. Beim Anblick der genden Formeln wird man sich leicht hiervon überzeugen:

Kakodylsäure.	Aethylkakodylsäure.
$(C_2H_3)_2\ HAsO_4$	$(C_4H_5)_2\ HAsO_4$
Arsenmonomethylsäure.	Arsenmonoäthylsäure.
$(C_2H_3)H_2\ AsO_6$	$(C_4H_5)H_2\ AsO_6$.

J. S.

Ueber das specifische Gewicht des Eises.

Von L. Dufour.

Compt. rend. L. 1040. (3. Juni 1860).

Die Dichte des Eises wurde von D. in der Weise bestimmt, ss er das Eis in einem Gemisch von Alkohol und Wasser im

Gleichgewicht schwimmen liess und sodann die Dichte des Gemisches bestimmte.

Zwanzig Bestimmungen gaben eine mittlere Dichte von 0,9175 mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,0007. Die stärksten Abweichungen waren $+$ 0,002 und $-$ 0,0013. Die gefundene Zahl kommt der von Brunner gefundenen (0,918) sehr nahe. Sie entspricht einer Volumszunahme beim Gefrieren von $^{9}/_{100}$ oder sehr nahe $^{1}/_{11}$.

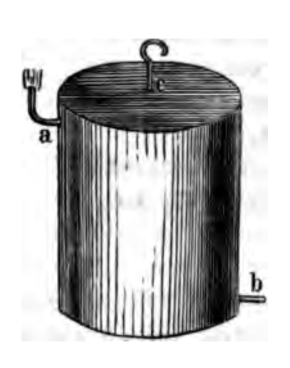
J. S.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasarten, insbesondere des Leuchtgases.

Von A. Lipowitz.

Dingl. pol. J. CLVI. 185.

Der Verf. hat bei seinen Arbeiten über das Leuchtgas sich einen Apparat zur schnellen Bestimmung des specifischen Gewichts desselben construirt, der nach ihm sich leicht und sicher handhaben lässt und auch weniger Geübten Resultate giebt, die bis auf die dritte oder vierte Decimalstelle genau sind.



Der Apparat, den nebenstehende Figur veranschaulicht, besteht aus einem Cylinder von dünnem Weissblech, er hat einen Durchmesser von 10 Centim. und eine Höhe von 12 Cent. Bei a befindet sich ein kurzes heberförmig, bis an den Deckel gebogenes Blechrohr von 0,5 Cent. Durchmesser und bei b ein ebensolches, welches grade, und 2 Cent. lang ist. Beide Röhren sind mit etwa 2 Centim. langen Cautschukschläuchen versehen, die durch Quetschhähne verschlossen werden können. Bei c ist ein Häckchen angelöthet, mit welchem der Apparat an eine Wage gehängt werden kann.

Wenn man den Inhalt des Cylinders an atmosphärischer Luft bei einer bestimmten Temperatur nach Maass und Gewicht kennt, so

es einleuchtend, dass derselbe zur Bestimmung des spec. Gewichts
lerer Gasarten, die das Metall nicht angreifen, leicht benutzt wer-
ı kann.

Den Gewichtsinhalt der Luft hat der Verf. auf folgende Weise
stimmt. Es wurde zuerst bei einer Temperatur von 15° C. so
ge trockene Luft durch den Apparat gezogen, bis er bei wieder-
ter Wägung ein constantes Gewicht behielt, alsdann trockene Koh-
säure hindurch geleitet und zwar so lange, bis zwei Wägungen
ereinstimmten. Aus diesen Zahlen lässt sich leicht das Gewicht
: im Cylinder enthaltenen Luft und daraus der Cubikinhalt und das
wicht des Cylinders berechnen.

Der Unterschied der specifischen Gewichte der Kohlensäure und
: Luft ist

$$1{,}5202 - 1{,}0000 = 0{,}5202.$$

Wog der Cylinder bei gleicher Temperatur mit trockner Koh-
säure gefüllt 0,586 Grm. mehr, als vorher mit trockner atmosphä-
cher Luft, so lässt sich das wirkliche Gewicht der Kohlensäure
cht aus der einfachen Proportion finden:

$$0{,}5202 : 1{,}5202 = 0{,}586 : x$$
$$x = 1{,}712 \text{ gr. Kohlensäure.}$$

Zieht man hiervon das Mehrgewicht des mit Kohlensäure ge-
lten Cylinders (0,586) ab, so bleibt das Gewicht der im Cylinder
haltenen trocknen atmosphärischen Luft = 1,126 gr. [1])

Man hat somit alle Daten, um das spec. Gew. jeder, das Me-
l nicht angreifenden Gasart zu bestimmen. Ist das Gas leichter als
nosphärische Luft, so lässt man es durch b einströmen, ist es
ıwerer, so lässt man es durch a einströmen; das Hindurchleiten
'd so lange fortgesetzt, bis der Cylinder ein constantes Gewicht
gt. Die Berechnung ist dann sehr einfach. Hat man z. B. beim
ndurchleiten eines Gases ein Mindergewicht von 0,567 gr. gegen
nosphärische Luft erhalten, so ist:

---

1) Man kann einfacher gleich das Gewicht der Luft berechnen, denn:

$$0{,}5202 : 1{,}0000 = 0{,}586 : x$$

wo x = dem Gewicht der im Cylinder enthaltenen atmosphärischen Luft
ist; die Rechnung giebt: x = 1,1264.

1,126 — 0,567 = 0,559 gr. das Gewicht des im Cylinder enthaltenen Gases, und daraus nach der Proportion:

$$1{,}126 : 0{,}569 = 1 : x$$

ist x = 0,4964 das spec. Gewicht des untersuchten Gases. Das spec. Gewicht des Wasserstoffes hat der Verf. mit diesem Apparat = 0,0688 gefunden, während die richtige Zahl 0,06927 ist, die Genauigkeit des Apparats ist also für technische Zwecke vollständig genügend.

L.

Ueber die Isomorphie von Wismuth, Antimon und Arsenik [1]).

Von J. Nickles.

Compt. rend. L. 872 (Mai 1860).

Das Jodwismuth BiJ_3, welches N. direct krystallisirt erhalten hat, besitzt die Form des Jodantimons und des Jodarseniks, hexagonales Prisma mit aufgesetzter doppelter Pyramide, welche an beiden Enden durch eine Fläche von gewöhnlich so grossen Dimensionen abgestumpft ist, dass der Krystall die Form einer sechsseitigen Tafel annimmt; die Pyramidenflächen verschwinden übrigens niemals gänzlich, die vorhandenen schneiden die Endfläche in einem Winkel von 120°. Die beiden Pyramiden begegnen sich unter einem Winkel von 133° 66'.

Das Jodwismuth besitzt nicht die Neigung zur Hemiëdrie wie das Jodarsen, aber die Neigungswinkel sind dieselben wie bei AsJ_3 und SbJ_3.

Mit den alkalischen Jodüren bildet es Doppelverbindungen, rothe Krystalle wie die des Jodantimons. Diese Krystalle leiten sich von einem rhombischen Prisma ab ähnlich dem $BiBr_3 + NH_4Br + 12HO$.

N. betrachtet das Wismuth als ein Halbmetall; mit dem Tellur, Antimon, dem Arsenik und Wolfram vermittelt es den Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen.

---

1) Vgl. über diesen Gegenstand auch die Abhandlung von Schneider, diese Zeitschr. III. 387. D. Red.

Das krystallinische Jodwismuth stellte N. dar, indem er Joddämpfe über ein Gemenge von Sand und gepulvertem Wismuth leitete. Die Krystalle besitzen eine schöne schwarze Farbe und grossen Glanz. Sie lösen sich in Salzsäure und kaustischen Alkalien, werden jedoch stark dadurch verändert. Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aether, gewöhnlicher Alkohol und Amylalkohol sind ohne Wirkung dauruf; die letzteren lösen sie jedoch auf, wenn sie Bromarsenik in Lösung enthalten. Setzt man einer solchen Lösung Jod zu, so wird sie beim Schütteln mit gepulvertem Wismuth schnell entfärbt.

Durch Erhitzen in einer offenen Röhre wird das Jodwismuth theilweise zerlegt, indem es einen geringen Theil des Jods und ein Oxyjodür abgiebt. J. S.

Ueber den Ursprung der Fermente.

Von L. Pasteur.

Compt. rend. L. 849. (7. Mai 1860).

Schon früher hat P. nachgewiesen, dass die in der Luft herumgetragenen festen Theilchen die Ursache aller vegetabilischen und animalischen Erzeugnisse sind, dass diese Partikel sich unter dem Microscop als amorphe Stäubchen erweisen, welche stets von Körperchen begleitet sind, deren Form, Grösse und Structur anzeigen, dass sie eine ähnliche Organisation besitzen wie die Eier der Infusorien oder die Sporen der Mucedineen. P. hat nun seine Untersuchungen auf zwei sehr veränderliche Substanzen, die Milch und den Urin ausgedehnt.

In einen Glaskolben von 250 Cubiccent. Inhalt wurden ungefähr 100 C.C. frischer Urin gebracht, drei Minuten lang gekocht und erkalten lassen, während eine mit dem ausgezogenen Hals des Ballons in Verbindung stehende Platinröhre die ganze Zeit hindurch rothglühend erhalten wurde. Der Hals des Kolbens wurde dann zugeschmolzen.

Der Inhalt eines solchen Ballons kann eine unbestimmte Zeit hindurch in einer Wanne bei 30° aufbewahrt werden ohne eine Ver-

änderung zu erfahren. Nachdem der Ballon fünf bis sechs Wochen in dieser Temperatur verweilt hatte, liess P. ein wenig Asbest hineinfallen, der mit atmosphärischem Staub beladen war, verschloss den Ballon wieder mit dem Löthrohr und brachte ihn in die Wanne.

Um sich zu überzeugen, dass die Manipulation selbst keinen Einfluss auf das Resultat der Untersuchung hat, richtet P. einen ähnlichen zweiten Kolben her, jedoch mit dem Unterschied, dass er anstatt den mit Staub beladenen Asbest ohne weiteres hineinfallen zu lassen, denselben vorher einige Augenblicke glüht. Das Resultat dieser Versuche bleibt stets dasselbe, nämlich: die Flüssigkeit, welche den vorher geglühten Asbest empfangen hat, bleibt bei 30° unverändert, wie lange man sie auch dieser Temperatur aussetzen mag, während der Urin, welcher den atmosphärischen Staub erhalten hat, nach 36 Stunden organisirte Wesen, Mucedineen oder Infusorien enthält. Unter letzteren erkannte P. vorzüglich Bacterium, kleine Vibrionen und Monaden d. h. dieselben Infusorien, welche der Urin enthielt nachdem er bei 30° in Berührung mit Luft gewesen war. In den folgenden Tagen setzt sich phosphorsaures Magnesia-Ammoniak und harnsaure Alkalien ab, und der Urin wird immer mehr ammoniakalisch; der Harnstoff verschwindet unter dem Einfluss des Fermentes, dessen organisirte Natur P. zu beweisen verspricht, und dessen Keim ähnlich dem der Infusorien oder Mucedineen nur aus der Luft stammen kann.

Die Milch bietet noch interessantere Eigenthümlichkeiten dar. Lässt man die in ähnlicher Weise in einen Kolben eingeschlossene Milch zwei bis drei Minuten kochen, schmilzt den Kolben zu nachdem man ihn mit rothglühender Luft gefüllt hat, und hält denselben in einer Temperatur von 30°, so gerinnt die Milch gewöhnlich im Verlauf von drei bis zehn Tagen. Nach den herrschenden Ideen über die Gerinnung der Milch liegt in dieser Erscheinung nichts überraschendes; bei der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, so sagt man, verändert sich die albuminöse Substanz und verwandelt sich in Ferment, letzteres wirkt auf den Milchzucker ein, verwandelt ihn in Milchsäure und diese schlägt das Casein nieder. Der Vorgang ist indessen ein ganz anderer, denn wenn man einen der so behandelten Kolben mit geronnener Milch öffnet, so findet man, dass die Milch ebenso alkalisch ist wie die frische Milch, und dass die Milch mit

Infusorien gefüllt ist, meistens Vibrionen, welche eine Länge von bis zu $^1/_{20}$ Millimeter haben. P. hat bis jetzt noch keinerlei vegetabilisches Wachsthum darin gefunden *).

Lässt man die Milch in einer Anzahl Kolben nicht zwei, sondern drei, vier, fünf Minuten kochen, so vermindert sich die Zahl der Kolben, in welchen die Milch durch die Gegenwart der Infusorien zum Gerinnen gebracht wurde in dem Maass als das Kochen fortgesetzt wird. Kocht man unter einem Druck von anderthalb Atmosphären bei 110° bis 112°, so zeigt die Milch niemals Spuren von Infusorien. Während also die Keimkraft der Vibrionenkeime bei 100° im Wasser während zwei Minuten nicht zerstört wird, wird sie durch längeres Verweilen in dieser Temperatur nicht gänzlich und bei einer Temperatur von 110° bis 112° vollständig unterdrückt. Nach der letzteren Behandlung gerinnt die Milch nicht, sie bleibt alkalisch und behält alle Eigenschaften der frischen Milch **). Bringt man aber in die rein gebliebene Milch atmosphärischen Staub, so verändert sie sich, gerinnt und das Microscop weist vegetabilische und thierische Erzeugnisse darin nach.

Es wäre von Interesse, zu wissen, ob thierische Secrete wie Milch und Urin normal oder zufällig die Keime organisirter Wesen enthalten ehe sie mit der Luft in Berührung kamen. P. hofft in einer späteren Mittheilung hierüber Aufschlüsse geben zu können.

---

*) Auch dem eiweisslhaltigen Zuckerwasser hat P. durch Zusatz von etwas Kreide die Eigenschaft ertheilt, nach dem Kochen bei 100° Infusorien zu erzeugen. Durch Erhitzen auf 110° verliert es diese Eigenschaft. P. findet es sonderbar, dass durch ein Kochen bei 100° während einer bis zwei Minuten die Keime nicht in einer schwach sauren Flüssigkeit wie Urin oder das Wasser der Bierhefe, wohl aber in einer schwach alkalischen Flüssigkeit ihre Lebensfähigkeit verlieren.

**) Sie hat nur eine leichte Oxydation ihrer fetten Bestandtheile erfahren und einen geringen Geschmack nach Talg angenommen. Die Luft eines Ballons, der vierzig Tage in der Wanne geblieben war bestand aus

Sauerstoff	18,37
Stickstoff	81,47
Kohlensäure	0,16
	100,00.

Das Ferment hält P. nach diesen Versuchen für ein organisirtes Wesen, dessen Keim aus der Luft stammt. Die Gegenwart albuminöser Substanzen ist für die Gährung unerlässlich, da das Ferment von ihnen lebt; sie machen seine Nahrung aus, die Berührung mit atmosphärischer Luft ist ebenfalls nöthig, aber nur weil sie die Keime des Ferments enthält.

Ueber die Herstellung der verschiedenen Fermente wird P. später Mittheilungen machen. J. S.

Ueber die Traubenzuckergährung des Rohrzuckers.

Von Berthelot.

Compt. rend. L. 980. (28. Mai 1860).

Die Untersuchungen Bs. über diesen Gegenstand zerfallen in drei Abtheilungen. In der ersten untersuchte er, ob die Bernsteinsäure unter ähnlichen Umständen wie sie während der Gährung Statt finden, die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des Rohrzuckers umzukehren. In der zweiten gelang es ihm, die alkoholische Gährung hervorzurufen, während die Flüssigkeit alkalisch erhalten wurde, was eine jede Einwirkung einer Säure ausschliesst. Nachdem so bewiesen war, dass die Bierhefe die Verwandlung des Zuckers erzeugt, gelang es ihm, das Ferment selbst, welches die Verwandlung bewirkt, zu isoliren und dessen Eigenschaften zu studiren. Die Versuche Bs. sind die folgenden:

Einfluss der Hefe und der Bernsteinsäure auf den Rohrzucker. 200 Gramm Rohrzucker wurden in so viel Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit 1000 C.C. einnimmt. Eine 200 Millimeter lange Säule dieser Flüssigkeit lenkt die Uebergangsfarbe um 29,2° ab. Die Flüssigkeit wurde in zwei Hälften getheilt und der einen 0,8 Gramm Bernsteinsäure d. h. eine Quantität dieser Säure zugefügt, welche die aus derselben Menge Zucker durch alkoholische Gährung erhaltene weit übertrifft. Der zweiten Hälfte wurden 10 Gramm Bierhefe zugesetzt.

Bei einer zwischen 15° und 20° erhaltenen Temperatur war die mit Bierhefe versetzte Hälfte nach sechs Stunden in voller Gährung.

e reducirte stark das weinsaure Kupferkali; sie ist umgekehrt und eht die Uebergangsfarbe um — 9° (nach links). Die mit Bernsinsäure versetzte Lösung ist nur wenig verändert; sie lenkt + 28,9° ach rechts) ab.

Man kann daher die Inversion nicht der durch die Gährung erugten Bernsteinsäure zuschreiben, wie es Pasteur gethan hat.

Das Resultat wird noch viel entscheidender, wenn man die Wirmg der Bernsteinsäure ganz unterdrückt.

Inversion des Rohrzuckers durch Bierhefe in einer lkalischen Flüssigkeit. — 200 Gramm Rohrzucker (Candis) ırden mit 20 Gramm doppelt kohlensaurem Natron zu einem Liter lüssigkeit gelöst. Die Ablenkung durch diese Flüssigkeit ist wie die ır obigen + 29,2°. Es wurden ihr 20 Gramm wohlausgedrückte ierhefe zugefügt und alles einer Temperatur von 15°—20° übersen. Die alkoholische Gährung tritt ein, obwohl etwas langsamer s in dem vorhergehenden Fall.

Nach sechszehn Stunden ist die Ablenkung auf + 9° gesunken ıd die Flüssigkeit reduzirt das weinsaure Kupferkali sehr stark.

Nach vierzig Stunden ist die alkoholische Gährung noch im ang und die Flüssigkeit ist noch alkalisch, der Zucker ist umgekehrt ıd die Ablenkung ist — 7°. Am nächsten Tag ist sie — 8° und e Flüssigkeit ist immer noch alkalisch. Die Hälfte liefert beim Deilliren 7 Gramm Alkohol. Der Rest bleibt in alkoholiger Gährung.

Um zu entscheiden, ob die Eigenschaft der Bierhefe den Zucker nzukehren, in einen besondern Bestandtheil der Hefe zu suchen ist, urde folgender Versuch angestellt.

Zuckerferment. Zuerst wurde die Einwirkung der löslichen estandtheile der Hefe untersucht. Die vorher ausgedrückte Hefe urde zwei Stunden lang mit dem doppelten Gewichte Wasser digert und filtrirt. Das Filtrat enthält 1,5 Procent lösliche Substanz. ı Berührung mit einem gleichen Volum einer Zuckerlösung, $^{1}/_{5}$ Zucker nd $^{1}/_{50}$ doppeltkohlensaures Natron, kehrte sie ähnlich der Hefe den ucker um ohne die Flüssigkeit sauer zu machen. Ihre Wirkung ann vermittelst des weinsauren Kupferkalis sehr rasch geprüft werden.

Unter diesen Umständen wird der Zucker blos umgekehrt ohne

die alkoholische Gährung zu erfahren und ohne dass eine unmittelbare Erzeugung organischer Wesen Statt fände.

Um das Ferment darzustellen, dem diese eigenthümliche Wirkung zuzuschreiben ist, mischt man die wässrige Hefenlösung mit dem gleichen Volum Alkohol. Man erhält einen flockigen Niederschlag, der sich auf dem Boden des Gefässes sammelt; man decantirt, wäscht die Flocken mit Alkohol und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Sie stellen dann eine gelbliche hornartige Masse dar, deren Gewicht ungefähr $^1/_6$ der gelösten Hefenbestandtheile ausmacht. Es ist eine stickstoffhaltige Substanz ähnlich der Diastas und dem Pancreatin, die durch Erhitzen und durch Salpetersäure coagulirt wird. Sie kann in Wasser gelöst und wieder daraus gefällt werden. Bei einer fortgesetzten derartigen Behandlung scheint sie sich indessen etwas zu verändern. Im frischen Zustand reicht ein Theil hin um 50 bis 100 Theile Zucker umzukehren.

Dieses Ferment scheint sich auf Kosten der Hefe zu erzeugen, indem es von letzterer ausgeschieden wird. Man mag in der That die Hefe auf dem Filter oder durch Decantiren mit beliebigen Mengen Wasser waschen, solange sie nicht verändert ist, reicht es hin, sie einige Zeit mit einer kleinen Quantität Wasser zu digeriren um in diesem Wasser das Zuckerferment erscheinen zu sehen. Hieraus erklärt sich die Eigenschaft der gewaschenen Hefe, den Zucker beim Contact mit einer Lösung desselben nach kurzer Zeit umzukehren.

Nach diesen Versuchen glaubt B. annehmen zu dürfen, dass die Organismen der Hefe die Gährung nicht direct sondern nur dadurch vermittelt, dass sie das dabei wirksame Ferment erzeugen.

J. S.

Ueber die Erzeugung des Fuchsins.

Von Béchamp.

Compt. rend. L. 870. (7. Mai 1860.)

B. hat das aus Anilin durch Einwirkung von S_2Cl_2, HgCl, Fe_2Cl_3, des salpetersauren und schwefelsauren Silbers, Quecksilbers u. s. w.

gestellte Fuchsin zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, aus sich ergeben hat:

1° Dass die Reaction ohne Gewichtsverlust Statt findet.

2° Dass die Base der Metallverbindung immer reducirt wird nur reducirbare Metallverbindungen das Fuchsin erzeugen.

3° Dass die Säure einer reducirbaren Metallverbindung keinen ecten Antheil an der Bildung des Fuchsins nimmt.

Das Fuchsin ist im Wasser wenig löslich. Im Zustand eines drats ist es dunkelroth; im reinen Zustand, wie man es durch Fällaus der alkoholischen Lösung durch Aether erhält, erscheint es Gestalt von unkrystallinischen, grünen Flittern von starkem Metallnz. Seine wässrige Lösung ist roth; in Alkohol, Holzgeist und ston löst es sich mit gleicher Farbe. Es bildet nicht krystallisirde Salze deren neutrale Lösung roth, und deren saure Lösung b ist. Durch schweflige Säure wird die Lösung allmälig entfärbt, ch Concentriren der Lösung bei gelinder Hitze erscheint die Farbe och wieder, sie verhält sich in dieser Beziehung wie die Farbe der senblätter.

Dem Fuchsin kommt eine der zwei folgenden Formeln zu:

$$C_{24}H_{10}N_2O_2$$

er

$$\Theta_{24}H_{12}NO_2$$

ch der einen wäre es isomer mit Azobenzid nach der andern mit anilin, eine Verbindung, welche noch nicht bekannt ist.

Der Entstehung des Fuchsins geht in gewissen Fällen die Bilng eines weissen Körpers voraus, der einen directen Zusammenhang t der Reaction hat, welche das Fuchsin erzeugt, so wie die Erzeug des Fuchsins selbst mit der Reaction im Zusammenhang steht, durch eine violette Substanz und eine neue organische Base von ber Farbe entsteht.

Bezüglich der Details seiner Untersuchung verweist B. auf eine sondere Abhandlung. J. S.

Ueber das zweibasisch schwefelsaure Kupferoxyd und seine Derivate.

Von M. Roucher.

J. pharm. XXXVII. 249.

Wenn man nach dem Verf. das neutrale schwefelsaure Kupferoxyd mehrere Stunden lang in einem Platintiegel bei Dunkelrothglühhitze erhält, so verwandelt es sich in einen orangegelben Körper, der zu Pulver zerfällt, wie das wasserfreie schwefelsaure Salz, aus dem er entstanden ist, und welcher durch die Temperatur, bei der er entstanden ist, nicht zersetzt wird. Das neutrale schwefelsaure Salz geht dabei in ein zweibasisches Salz über, indem es genau die Hälfte seiner Schwefelsäure verliert. Um die Zersetzung des basischen Salzes zu vermeiden, ist es gut Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd anzuwenden, welche nur mit ihren Spitzen die Wände des Tiegels berühren. Gegen das Ende der Operation muss man von Zeit zu Zeit den Tiegel öffnen, um die letzten Dämpfe der Schwefelsäure entweichen zu lassen.

Der Verf. hat 6 Analysen dieser Verbindung ausgeführt, und hat die Formel derselben:

$$SO_3\ 2CuO$$

erhalten.

Das basisch schwefelsaure Kupferoxyd verändert sich nicht an trockner Luft. Frei der Luft ausgesetzt, zieht es daraus langsam Feuchtigkeit an, und geht in eine grüne Masse über, welche ein Gemisch von neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd und von wasserhaltigem dreibasisch-schwefelsaurem Kupferoxyd ist. Nach acht Tagen hatte das Salz in feuchter Luft soviel Wasser absorbirt, dass 7 Aequivalente Wasser auf 2 Aequivalente des zweibasischen Salzes kamen.

Das dreibasisch schwefelsaure Salz ist hellblau mit einem Stich ins grüne; seine Bestandtheile, sowie die des neutralen Salzes, welches in der Flüssigkeit zurückbleibt, wenn man die Masse mit kochendem Wasser behandelt, hat der Verf. nach der von ihm im Jahre 1850 veröffentlichten Methode bestimmt [1]). Er hat für das dreibasische Salz die Formel:

1) Compt. rend. XXIX. 288.

$$SO_3, 3CuO, 2^1/_2HO$$

funden.

Siedendes Wasser zersetzt das zweibasisch schwefelsaure Kupfer, d es bilden sich 1 Aequivalent neutrales Salz, welches gelöst wird, d 1 Aequivalent dreibasisches Salz, welches 2 Aequivalente Wasser thält.

Wenn man fein gepulvertes zweibasisches Salz in kaltes Wasser rft, und dabei das Wasser fortwährend umrührt, um eine Erhitzung n Boden des Gefässes zu vermeiden, so nimmt das Salz eine gleichässig grüne Farbe an. Filtrirt man jetzt, so ist das unlösliche Pulr vierbasisch schwefelsaures Kupferoxyd mit drei Aequivalenten 'asser, und die Lösung enthält neutrales Salz.

Schüttet man das zweibasische Salz in Wasser, und lässt es hig auf dem Boden des Gefässes, so erhitzt es sich stark, und das bildete vierbasische Salz geht sogleich in dreibasisches über.

In beiden Fällen ist die Wirkung des kalten Wassers aber comicirt, es bildet sich basischschwefelsaures Kupferoxyd, welches sich in hönen grünen Krystallen absetzt, wenn man die Flüssigkeit bei 100° ndampft. Die Krystalle gehören dem dritten System an, es sind :ismen oder Octaeder mit rhombischer Basis.

Diesen Körper erhält man leichter, wenn man zu einer kalten ösung von schwefelsaurem Kupferoxyd so lange braunes Kupferoxyd tzt, als es es sich auflöst, die Flüssigkeit dann filtrirt und abampft. Man erhält alsdann lebhaft grüne Krystallkrusten am Boden s Gefässes.

Der Verf. hat dieses Salz analysirt, und hat 6 Aequivalente hwefelsäure und 17 Aequivalente Kupferoxyd gefunden, der Wasrgehalt war wechselnd. Man kann es also als eine Verbindung des reibasischen Salzes mit dem dreibasischen ansehen.

Bei der Darstellung dieses Salzes nimmt das im Ueberschuss gesetzte braune Kupferoxyd das Aussehen eines sehr feinen, blass augrünen und grauen Pulvers an. Dieses Pulver, mit kaltem Wasr gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, hat die usammensetzung:

$$7SO_3, 18CuO, 28HO.$$

L.

Praktische Beobachtungen über Stickstoffbestimmungen.

Von J. Bouis.

J. pharm. XXXVII. 266.

Der Verf. bemerkt in Bezug auf die von Péligot vorgeschlagene Abänderung der Methode von Will und Varrentrapp, Oxalsäure an das Ende der Röhre zu legen, um durch Erhitzen derselben vor dem Verbrennen der zu untersuchenden Substanz die Luft, und nach dem Verbrennen den Rest des gebildeten Ammoniaks auszutreiben, dass die Anwendung mit zwei Uebelständen verbunden sei.

Erstens hat die krystallisirte Oxalsäure 3 Aequivalente Wasser, welche die Flüssigkeit in der Vorlage unnöthig vermehren, und zweitens enthält die freie Oxalsäure fast immer Ammoniak, welches die Analyse natürlich unrichtig macht. Um beides zu vermeiden schlägt der Verf. die Anwendung von oxalsaurem Kalk vor.

In Bezug auf das Gemenge von Natron-Kalk hat er gefunden, dass 1 Theil Natron auf 3 Theile Kalk die beste Mischung geben; nimmt man weniger Natron, so erhält man nach ihm weniger Stickstoff, indem sich Cyan bildet, welches nur zersetzt wird, wenn die Röhre sehr lang ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Ammoniak von dem glühenden Kalk zersetzt wird, hat der Verf. Ammoniakgas durch eine 80 Centimeter lange glühende Röhre geleitet, die mit Kalkstücken angefüllt war. Es haben sich dabei nur einige Blasen von Stickstoff und Wasserstoff gezeigt, ersetzte er aber den Kalk durch Bimsstein oder Porzellanscherben, so wurde das Ammoniak augenblicklich zersetzt, es scheint also, dass die Gegenwart des Kalks die Zersetzung des Ammoniakgases durch die Hitze verhindert.

L.

Ueber die Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure.

Von M. Chancel.

J. pharm. XXXVII. 261.

Der Verf. hat vor einiger Zeit angegeben, dass man durch salpetersaures und kohlensaures Silberoxyd die Phosphorsäure scharf von den meisten Basen trennen kann. Dieses Verfahren erfordert aber nicht ausschliesslich die Anwendung der Silbersalze, der Verf. hat dieselben nur wegen der Leichtigkeit, sie später wieder abzuscheiden, vorgezogen. In gewissen Fällen ist es jedoch vortheilhaft, die Silbersalze durch salpetersaures und kohlensaures Bleioxyd oder Baryt zu ersetzen. So wird z. B. bei Gegenwart von Thonerde, Eisenoxyd oder Chromoxyd durch die Silbersalze die Phosphorsäure nicht von denselben getrennt, sondern sie fällt mit ihnen verbunden nieder. Nimmt man salpetersaures und kohlensaures Bleioxyd, so fällt phosphorsaures Bleioxyd nieder, und die Trennung ist vollkommen. Das Bleioxyd kann man dann leicht von den übrigen Oxyden durch Schwefelsäure, von der Phosphorsäure durch Schwefelammonium trennen, wodurch die Phosphorsäure gelöst wird.

Dieser Process ist jedoch für die Anwendung nicht einfach genug, und der Verf. hat jetzt eine neue Bestimmung der Phosphorsäure angegeben, welche ganz allgemein anwendbar und sehr einfach ist. Es gründet sich auf die vollständige Unlöslichkeit des phosphorsauren Wismuthoxyds in Flüssigkeiten, die selbst bedeutende Mengen freier Salpetersäure enthalten. Dieser Körper ist schon lange bekannt, doch ist seine Zusammensetzung und die Art seiner Bildung noch nicht untersucht worden. Es bildet eine constante Verbindung, lässt sich leicht filtriren, auswaschen, glühen u. s. f. ohne sich zu verändern.

Giesst man in eine Flüssigkeit, die ein phosphorsaures Salz in Salpetersäure gelöst enthält eine saure Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, die so verdünnt ist, dass sie durch Wasser nicht mehr getrübt wird, so bildet sich augenblicklich ein dichter weisser Niederschlag, der sich, besonders beim Erwärmen, sehr schnell absetzt, so dass die Flüssigkeit ganz klar wird. Eine grosse Anzahl Untersuchungen haben dem Verf. gezeigt, dass dieser Körper nach der Formel

$$BiO_3, PO_5$$

zusammengesetzt ist, also neutrales phosphorsaures Wismuthoxyd ist, da das dreiatomige Wismuthoxyd die drei Molecüle Wasser der dreibasischen Phosphorsäure ersetzt.

Das neutrale phosphorsaure Wismuthoxyd ist in der Kälte und beim Erhitzen vollständig unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure, in Flüssigkeiten, die viel Ammoniaksalze enthalten, löst es sich leicht. Das Filtriren des Niederschlags erfordert keine besondere Vorsicht, ein geringes Auswaschen genügt, um ihn von jeder Spur der beigemengten Substanzen zu befreien; er trocknet leicht, und man kann ihn ohne Gefahr im Platintiegel glühen.

Nimmt man nach Dumas das Aequivalentgewicht des Wismuth = 210 an, so enthält er 23,28 Procent Phosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure $_bPO_5$ [1]) wird durch saures salpetersaures Wismuthoxyd ebenso vollständig niedergeschlagen. Es bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach der Formel:

$$2BiO_3\ 3_bPO_5$$

zusammengesetzt ist. Er enthält 31,28 Procent Phosphorsäure. Man kann leicht zeigen, dass er Pyrophosphorsäure enthält. Wenn man ihn in Wasser vertheilt, und mit Schwefelammonium kocht, so bildet sich Schwefelwismuth, und die abfiltrirte Pyrophosphorsäure giebt mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag. Die für die Analyse wichtigste Eigenschaft dieses Niederschlages ist aber, dass er, mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Wismuthoxyd gekocht, in das gewöhnliche phosphorsaure Wismuthoxyd BiO_3, PO_5 übergeht.

Die metaphosphorsauren Salze verhalten sich ebenso, nur muss man den Niederschlag etwas länger kochen. Es ist also ganz gleichgültig, welche Modification der Phosphorsäure zu bestimmen ist, man erhält stets neutrales phosphorsaures Wismuthoxyd.

Das saure salpetersaure Wismuthoxyd bereitet der Verf. indem er ein Theil reines krystallisirtes basisch salpetersaures Wismuthoxyd in 4 Theilen Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht auflöst, zur Lösung 30 Theile destillirtes Wasser hinzusetzt, und das ganze kocht

---

1) Der Verf. bezeichnet die Pyrophosphorsäure mit $_pPO_5$ und die Metaphosphorsäure mit $_mPO_5$, ich hielt es jedoch für besser, die gewöhnlichen Bezeichnungen $_bPO_5$ und $_cPO_5$ beizubehalten.

und filtrirt. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung fällt dann etwa 7—8 Milligr. Phosphorsäure. Bei der Ausführung der Analyse bieten sich keine Schwierigkeiten, man säuert die phosphorsäurehaltige Lösung mit Salpetersäure an, fällt mit der Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, erhitzt zum Kochen, filtrirt und wäscht mit angesäuertem Wasser aus. Enthält die Lösung Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, so muss man diese vorher durch Silber- und Barytsalze entfernen.

Der Verf. hat auf diese Weise 1 Milligr. Phosphorsäure bei Gegenwart von 120 Milligrammes Thonerde in einer sehr verdünnten Lösung, die 1 Gramm freier Salpetersäure enthielt, bestimmt.

Da der Niederschlag beim Erwärmen sehr schnell erfolgt und die Flüssigkeit fast augenblicklich klar wird, so glaubt der Verf., dass sich vielleicht diese Bestimmungsweise zu einer titrimetrischen anwenden liesse. L.

Ueber die Methoden, Gewebe wasserdicht zu machen. Vorgetragen in der Toskanischen Akademie der Künste und Manufakturen am 26. Februar 1860

von Pietro Stefanelli.

Auf zwei verschiedene Arten kann man den Geweben die Eigenschaft mittheilen, das Wasser (wenigstens unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen) nicht durchdringen zu lassen: 1) indem man dieselben mit einer Art von Lack überzieht, der während er die Fasern wie mit einer Scheide umgibt, zugleich die Zwischenräume ausfüllt, welche zwischen den einzelnen Fäden bleiben; 2) indem man ihnen irgend eine organische oder unorganische Substanz einverleibt, welche das Gewebe dem Wasser unzugänglich macht, ohne jedoch die Zwischenräume, welche es darbietet, merklich zu verringern. Die nach dem ersten System angefertigten Gewebe, haben neben andern Nachtheilen hauptsächlich denjenigen, dass sie fast immer der Gesundheit schaden. In der That, da sie nicht allein für die wässerigen Flüssigkeiten, sondern auch für die Gase und Dünste undurchdringlich sind, so bieten sie der Verflüchtigung der Hautaus-

dünstungen ein entschiedenes Hinderniss dar, und bringen dieselbe unter unnatürliche Einflüsse, hauptsächlich wenn sie sich den Gliedern eng anschliessen, oder bei thätiger und anhaltender Bewegung angezogen werden.

Dieser Uebelstand fällt weg bei den nach der zweiten Methode wasserdicht gemachten Stoffen, welche gleich den Federn und Fellen mancher Thiere, oder wie einige fein durchlöcherte und mit einem dünnen Schleier von irgend einer fetten Materie oder von Russ überzogene Metallgefässe den Gasen und Dünsten zugänglich bleiben, während sie für Wasser undurchdringlich sind. Desshalb ward dieses System bald dem ersten vorgezogen, und wurde von tüchtigen Industriellen und Chemikern wesentlich verbessert.

Verschieden sind die Stoffe, und daher auch die Verfahren, welche angewandt werden können, um dieselben wasserdicht zu machen. Wir werden uns darauf beschränken, diejenigen anzuführen, welche die meiste Berücksichtigung verdienen.

Eine Methode das Fliesspapier wasserdicht zu machen, war längst bekannt. Die Flüssigkeit, durch welche man dies Resultat erzielte, nannte man Leim *(encollage)* und sie war zusammengesetzt aus:

Gallerte . .	50 Gr.
Wasser . .	1,5 Lit.
Weisse Seife	30 Gr.
Alaun . . .	40 Gr.

Man filtrirte die klare Flüssigkeit noch heiss, und fügte 1,5 Liter Wasser hinzu. Wenn man das Löschpapier in diese Flüssigkeit eintaucht, wird es vorzüglich zum Schreiben, für Wasserfarben etc. geeignet. — Die mit dieser Composition getränkten Stoffe werden gleichfalls wasserdicht.

Menotta schlug zum Wasserdichtmachen der Gewebe die Anwendung einer Seife vor, welche ungefähr ebenso zusammengesetzt ist wie die *Encollage*, und erlangte damit vortreffliche Resultate, die ihm 1845 Robiquet's und Dumas, Lobsprüche, und eine Belohnung von der Société d'Encouragement eintrugen.

Hellewel und Salford machten den Vorschlag die leinenen, wollenen und seidenen Gewebe dadurch wasserdicht zu machen, dass

man sie mehrmals in alkalische Flüssigkeit eintaucht, die man erhält, indem man Kreide kalt auf Alaunlösung wirken lässt, sie dann in heisses Seifenwasser bringt, und endlich mit kaltem Wasser wäscht.

Avieny-Flory, Bayôl und Laurence wandten ein Verfahren an, welches nur wenig von dem Hellewel's und Salford's abweicht. Nach ihrem Verfahren fügt man einer nicht sehr concentrirten Alaunauflösung pulverisirten kohlensauern Kalk und ein wenig vorher in Alcohol aufgelöstes Sandarac und rothes Operment bei, mischt das Ganze, lässt es absitzen und klärt es ab. In die klare Flüssigkeit taucht man die Stoffe, welcher Art sie auch sein mögen, mehrmals ein, drückt sie aus und lässt sie trocknen.

Braff bemerkt, dass man noch bessere Resultate erzielt, wenn man sich einer Flüssigkeit bedient, welche noch reicher an undurchdringlich machenden Stoffen, jedoch zugleich unfähig ist die Gewebe der Luft und somit den flüchtigen Produkten der Transspiration unzugänglich zu machen, dieselbe wird bereitet, indem man die Alaunauflösung mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, und, nachdem man sie filtrirt hat, Gallerte, Gummi - Arabicum, Seife und Terpentinöl hinzufügt.

Der berühmte Chemiker Malaguti rieth, die Gewebe zuerst in essigsaures Bleioxyd, dann in stark verdünnte Schwefelsäure einzutauchen; auf diese Weise bildet sich schwefelsaures Bleioxyd, welches sich in einer dünnen Schicht um die Fasern des Gewebes lagert.

Wenn auch die bleihaltigen Mischungen einen nachtheiligen Einfluss auf den thierischen Organismus ausüben, falls sie auf eine oder die andere Weise eingesaugt werden, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass die nach Malaguti's Vorschrift behandelten Stoffe denjenigen, welche dieselben als Mäntel oder ähnliche Kleidungsstücke tragen, nicht im Geringsten schädlich werden; weil erstens das Bleioxyd sich in unauflöslichem Zustande darin befindet, und weil es ferner nicht in erheblicher Masse aufgehäuft ist. Nur ist zu bemerken, dass es nicht rathsam wäre, diese Kleider oder Gewebe längere Zeit in unmittelbare Berührung mit der Haut zu bringen, aus welcher beständig Produkte, die saure Eigenschaften besitzen, ausströmen. Ein anderer Uebelstand dieses Verfahrens besteht in der weissen Farbe

des schwefelsauren Bleioxyds, weil die damit bedeckten Fibern ein staubartiges Ansehen gewinnen, welches bei dunkeln Stoffen sehr bemerklich ist; während die weissen und hellen Stoffe mit der Zeit grau werden durch die Bildung von schwarzem Schwefelblei, welches die Farbe trübt.

Viele, hauptsächlich in Frankreich und Deutschland, wenden mit gutem Erfolg die Auflösung von Wasserglas an, wozu sie oft und auf verschiedene Weise Gummi-Elasticum, Guttapercha oder etwas Harz hinzufügen.

Henkel macht die Gewebe jeder Art durch ein Verfahren wasserdicht, welches weniger neu ist, als vielmehr eine lobenswenswerthe Modification der schon bekannten, von welchen es sich besonders durch Einfachheit unterscheidet; und die dazu verwendeten Substanzen sind der Art, dass auch der Aengstlichste keinen Nachtheil für die Gesundheit zu fürchten hätte.

Die wasserdichten Tücher und Gewebe Henkel's sind von schönem Ansehen, und bewahren (wenn man es wünscht) fast ganz die Leichtigkeit, welche sie vor der Behandlung hatten. Sie haben weder einen schlechten Geruch, noch Steifigkeit, noch Klebrigkeit, wodurch sie schnell schmutzig würden, indem sich Staub daran festsetzt. Bei gewöhnlichem Luftdruck und Temperatur dringt das Wasser nicht hindurch, sondern läuft darauf hin, wie auf etwas Angestrichenem. Die für das Wasser auf diese Weise undurchdringlich gemachten Stoffe, lassen dagegen den Gasen und den Ausdünstungen, die beständig aus der Haut ausströmen freien Durchgang, wir erwähnen diese Toskanische Industrie, damit das Publikum erkenne, wie man auch bei einer einfachen auf schon bekannten Substanzen beruhenden Operation auf unendlich wichtige Resultate für die menschliche Gesundheit kommen kann; und um Herrn Henkel einen Anstoss zu geben, sein Verfahren jetzt zu veröffentlichen, da auch in Toskana das Gesetz das geistige Eigenthum beschützt, wie dasselbe durch die Gesetzgebungen der gebildetsten Nationen Europas und Amerikas beschützt und vertheidigt wird.

Z.

Ueber die Gegenwart der Salpetersäure in dem Braunstein.

Von Sainte-Claire Deville et Debray.

Compt. rend L. 868 (7. Mai 1860).

Seit Scheele schon weiss man, dass der aus dem Braunstein dargestellte Sauerstoff Stickstoff enthält, und dass der letztere sich im Anfang der Operation entwickelt, Berzelius hat sogar bemerkt, dass das aus dem Braunstein gewonnene Gas einen schwachen Geruch nach salpetriger Säure besitzt. D. und D. bemerkten diesen Geruch ebenfalls, doch schrieben sie ihn lange Zeit dem Ozon zu, überzeugten sich jedoch zuletzt, dass die Ursache eine andere sein müsse, indem das zu verschiedenen Zeiten während der Operation aufgefangene Gas denselben Geruch besass.

Alle Arten von Braunstein, welche D. und D. untersuchten, enthielten eine merkliche Quantität Wasser. 60 Kilogramm Giessner Braunstein gaben 5 Kilogramm Wasser, dessen Reaction deutlich sauer war. Mit reinem Kali neutralisirt, lieferte es beim Verdunsten 15 Gramm Salpeter und ungefähr 5 Gramm Chlorkalium. Die Abwesenheit der salpetrigsauren Salze in den krystallisirten Salzen brachte D. und D. auf die Vermuthung, dass die condensirten gasförmigen Produkte aus Chlor und Untersalpetersäure bestehen.

Um sich zu überzeugen, dass der Stickstoff des Braunsteins nicht von Ammoniak herrührt, wurden 250 Gramm des feingepulverten Minerals mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, sie erhielten nur 4 Milligramm Ammoniak, welche wohl aus den 2 Liter destillirten Wassers stammen konnten, womit ausgewaschen worden war.

Kocht man 500 Gramm pulverisirten Giessner Braunstein mit 1 bis 2 Liter Wasser und 10 Gramm kohlensaurem Kali, versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit einem schwachen Ueberschuss von Essigsäure und lässt verdunsten, so erhält man einen Salzrückstand, aus welchem man mit 90 procentigem Alkohohl den Salpeter ausziehen und durch Erkaltenlassen krystallisirt erkalten kann.

Durch Digeriren von 500 Gramm des gepulverten Minerals mit destillirtem Wasser und Filtriren wurde eine Salzmasse erhalten, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

Schwefelsaurer Kalk	103
Chlorcalcium	205
Chlormagnesium	84
Chlornatrium	174
Salpetersaures Natron . . .	353
„ Kali	629
	1548

Ein jedes Kilogramm dieses Braunsteins giebt demnach an Wasser 3,096 Gr. *) löslicher, vollkommen neutraler Substanzen ab. Bei der Analyse erkennt man die Gegenwart der salpetersauren Salze an folgender Erscheinung. Wenn man das behufs der Trennungen eingeführte essigsaure und oxalsaure Ammoniak durch Erhitzen verjagen will, so zeigt sich in den letzten Augenblicken eine lebhafte Verbrennung und ein so starkes Aufflackern, dass ein Verlust nicht immer vermieden werden kann, selbst wenn man mit einem Trichter bedeckt.

Die Bildung des natürlichen Mangansuperoxyds ist nicht leicht zu erklären; es bildet sich niemals durch direkte Oxydation und wir können es im Laboratorium nur durch Zersetzung der Mangansäure oder des salpetersauren Mangans erhalten. Der Analyse nach sollte man eher an eine Bildung aus dem salpetersauren Salz glauben, dessen Lösung überdiess beim Erhitzen auf 150° in einem verschlossenen Gefäss schwarzes spiegelndes Superoxyd absetzt, das zwar warzenförmig wie gewisse natürliche Hyperoxyde, aber nicht krystallinisch ist.

Bei einer gewissen Sorte Braunstein erhielten D. und D. im Anfang der Operation eine heftige Explosion. Die Darstellung des reinen Sauerstoffs aus Braunstein vermittelst eines von ihnen angewandten Apparats und die Beschreibung dieses Apparats werden die Verf. zum Gegenstand einer späteren Mittheilung machen. J. S.

*) In Beziehung auf diese Analyse bemerken D. und D., dass sie nicht genau den Stickstoffgehalt des compacten und daher schwer zu waschenden Braunsteins wiedergiebt. Berechnet man den procentigen Gehalt nach dem Stickstoff, welcher dem Sauerstoff beigemengt ist, so musste der Braunstein wenigstens 1,2 p C. Salpetersäure enthalten.

Ueber die Gegenwart salpetersaurer Salze im Guano.

Von Boussingault.

Compt. rend. L. 887. (14. Mai 1860).

In einem von den Galipagos Inseln stammenden Guano fand Bouss. bei der Analyse nur 0,7 Procent Stickstoff neben 60,3 Procent phosphorsaurem Kalk. Da ihm dieser Guano als ein Dünger bezeichnet worden war, dessen Wirksamkeit die des reinen phosphorsauren Kalks übertrifft, so kam B. auf die Vermuthung, dass er Salpetersäure enthalten könne. Es ergab sich in der That, dass dieser Guano salpetersaure Salze enthielt, die in der äquivalenten Menge Kalisalz ausgedrückt, einem Gehalt von 3 Procent salpetersaurem Kali entsprechen. Seitdem hat B. die Salpetersäure in allen Guanoarten gefunden, welche er untersuchte.

Ein Guano von der Jarwisinsel enthielt in 100 Th.

Phosphorsauren Kalk . . .	82,3
Stickstoff	0,3
Sand und Thon	0,2

ein Kilogramm dieses Guanos gab das Aequivalent von 5 Grammen Kalisalpeter.

Ein brauner Guano von Chili enthielt in 100 Th.

Phosphorsauren Kalk . . .	44,9
Stickstoff	0,6
Sand und Thon	6,4

ein Kilogramm gab das Aequivalent von 6,33 Gramm Kalisalpeter. Ein Kilogramm eines anderen Chilesischen Guanos, der 37 Proc. phosphorsauren Kalk und 2,1 Proc. Stickstoff enthielt, gab das Aequivalent von 2,34 Grammen Kalisalpeter.

Die Salpetersäure findet sich auch in den ammoniakalischen Guanosorten von Peru, obgleich in geringerer Quantität. B. bestimmte sie in folgender Weise:

Der Guano wird 24 Stunden lang bei 33° mit Alkohol digerirt. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der gelbe Rückstand in etwas Wasser gelöst, worauf man die Salpetersäure leicht durch Kupfervitriol oder Indigolösung nachweisen kann. Für die quantitative Bestimmung reicht es hin, die hinreichend concentrirte wässrige Lösung über feingepulvertes

wohlausgewaschenes Mangansuperoxyd zu destilliren, welchem man mit zwei Raumtheilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat. In der überdestillirten Flüssigkeit wird die Salpetersäure mit Indigolösung bestimmt.

In einem Kilogramm eines Guanos von Peru, der wahrscheinlich mit Chilesischem Guano vermischt war und 5,7 Proc. Stickstoff enthielt, fand B. das Aequivalent von 4,7 Gramm salpeters. Kali.

B. macht darauf aufmerksam, dass es künftig nöthig sein wird, bei der Analyse von Guano auf diesen Salpetersäuregehalt Rücksicht zu nehmen. B. verspricht über die Guanolager der Küstenstriche und der Inseln des stillen Oceans und über die Natur dieses Düngers detaillirte Mittheilungen zu machen. J. S.

Ueber die Wirkung des unterchlorigsauren Kalks auf den Schwefel und über Anwendung eines Gemenges beider Körper behufs der Vulkanisation des Kautschuks.

Von Gaulthier de Glaubery.

Compt. rend. L. 876.

Veranlasst durch ein in England patentirtes Verfahren von Parkes „Vulkanisiren des Kautschuks mit sog. trocknem Chlorschwefel" hat G. de Gl. Versuche angestellt, woraus sich ergab:

Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelblumen und unterchlorigsauren Kalk, so entsteht sogleich ein starker Geruch nach Chlorschwefel. Reibt man das Gemenge unter Anwendung von leichtem Druck zusammen, so steigt seine Temperatur, der Schwefel wird weich und alles gesteht unter Entwicklung von Dämpfen zu einer Masse. Ist der Schwefel gegen den unterchlorigsauren Kalk in grossem Ueberschuss vorhanden, und hat man beide Substanzen ohne Reibung gemischt und das Produkt mit oder ohne Zusatz von andern Körpern, wie Kreide, Zinkweis etc. zu teigigem Kautsckuk gefügt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erhitzen Vulkanisation Statt, und es lassen sich auf diese Weise beliebig dicke Gegenstände gleichförmig vulkanisiren.

Bei Ueberschuss von Chlorkalk findet heftige Einwirkung statt. Das Gemenge erhitzt sich stark und die Einwirkung ist so energisch dass der Kork, womit man das Gefäss verschlossen hat, herausgeschleudert, oder das Gefäss mit einer gefährlichen Explosion zerschmettert wird. J. S.

Verfahren bei der Darstellung von Chinin und anderen Alkaloiden.

(Dingl. pol. J. CLVI. 78. Pol. Centralbl. 1860, 478).

W. Clark nahm am 3. Mai 1859 auf folgendes Verfahren in England Patent: Dem auf gewöhnliche Weise mit Säure haltigem Wasser dargestellten Auszug der Chinarinde fügt man unter Vermeidung eines Ueberschusses Ammoniak oder Soda zu. Die Mischung ? (wahrscheinlich nur der entstandene Niederschlag) wird sodann mit angemessener! Quantität Stearinsäure gekocht. Die geschmolzene Stearinsäure kommt beim Kochen mit allen Theilen der organischen Basen in Berührung, verbindet sich mit denselben und nach einiger Zeit ist der Niederschlag vollständig frei von Chinin und Cinchonin. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung nebst der überschüssigen Stearinsäure als Kuchen auf der Flüssigkeit ab, welcher durch Kochen mit Wasser gereinigt und dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. In der erhaltenen Lösung der Alkaloide wird der Ueberschuss der Schwefelsäure mittelst eines Alkalis abgestumpft, wodurch sich noch gewisse Verunreinigungen als dunkler Niederschlag ausscheiden.

Die heiss filtrirte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse von schwefelsaurem Chinin. Reinigung und Gewinnung von Cinchonin erfolgt jedenfalls in der gewöhnlichen Weise. Das gleiche Verfahren wird auch zur Darstellung der Opiumbasen empfohlen. E.

Neue Art Sprengpulver.

A. de Trets in Marseille (Dingl. pol. J. CLVI. 77. Pol. Cen-

tralbl. 1860. 476) erhielt am 17. Mai 1859 in England ein Patent auf folgende Bereitungsweise. 52.5 Th. Natronsalpeter werden über Feuer in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, in die kochende Flüssigkeit 27,5 Th. ausgezogener Gerberlohe eingerührt, dass sie vollständig von Salpeter imprägnirt wird und zuletzt 20 Thl. Schwefel hinzugemischt. Die Mischung wird nachher vom Feuer entfernt vollständig getrocknet und in Fässer oder Säcke verpackt.

(Es ist nicht wahrscheinlich, dass der Schwefel in gleichmässige Mischung kommt, jedenfalls wird er sich zum Theil bei dem Transport als Pulver abreiben.) E.

Ueber Blatt-Aluminium.

E. v. Bibra veröffentlicht in den Ann. Ch. Pharm. CXIV. 382 eine Notiz zu der in dieser Zeitschrift III. pag. 239 gegebenen Mittheilung über Blatt-Aluminium.

Nach derselben hat er bereits vor zwei Jahren in Nürnberg Blatt-Aluminium schlagen lassen und solches nebst Aluminiumdraht, der gleichfalls in Nürnberg gezogen wurde, an Prof. v. Liebig geschickt. Das Blatt-Aluminium war nahezu so dünn wie Blattsilber, hatte viel Glanz und war leicht darzustellen. Es eignet sich aber nicht zur Verwendung, da es nach einigen Monaten anfing sich zu oxydiren. Einige Blätter, die in Papier gewickelt in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt wurden, zeigen jetzt zwar noch theilweise ihren alten Glanz, sind aber an vielen Stellen mit einer starken Thonerdeschicht überzogen.

Der sehr sorgfältig gezogene Draht hat jetzt noch seinen dem Silber fast gleichen Glanz, ist aber so brüchig, dass er ohne ganz besondere Vorsicht, öfteres Erwärmen und dergleichen kaum zu einem einfachen Oehr gebogen werden kann.

Ganz dünnes Blech zeigte sich sehr brauchbar und der Verf. hat Gewichte von 0,001 — 0,002 gr. jetzt seit 2 Jahren in Gebrauch, die noch ganz wohl erhalten sind. L.

Aus dem Laboratorium des Privatdocenten Erlenmeyer in Heidelberg.

Ueber die Darstellung von Nitro- und Amidobenzoësäure und eine ungewöhnliche Art der Nitrirung.

Von L. Ernst.

(Vorläufige Notiz.)

Gerland[1]) stellte die zu seinen Versuchen verwandte Nitrobenzoesäure dar, indem er Benzoesäure, die mit dem doppelten Gewichte Salpeter gemengt war mit einem diesem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure in einer Reibschale unter Umrühren übergoss. Die zweimal umkrystallisirte Substanz wurde durch die Analyse als vollkommen rein festgestellt. Ich befolgte zur Darstellung dieser Säure genau das angegebene Verfahren, erhielt aber stets eine bedeutende Entwicklung rother Dämpfe und die öfters durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz schwankte in ihrem Kohlenstoffgehalt zwischen 53,2, 55,4, 60,1 und 63,3%, während der reinen Nitrobenzoesäure nur ein Kohlenstoffgehalt von 50,3% zukommt. Diese Schwankungen können nur in einem geringeren oder grösseren Gehalt des Products an Benzoesäure ihren Grund haben.

Eine vollkommen reine Nitrosäure wird dagegen erhalten, wenn man das Verfahren dahin modificirt, dass man das innige Gemenge von einem Theil fein gepulverter Benzoesäure mit zwei Theilen Salpeter nach und nach in drei Theile englische Schwefelsäure[2]) von 1,840 sp. G. unter stetem Umrühren einträgt. Es findet dann durchaus keine Entwicklung rother Dämpfe statt, der grösste Theil der Nitrobenzoesäure lässt sich durch Schmelzen von dem Kaliumsulfat mit Leichtigkeit trennen und das zweimal umkrystallisirte Produkt ist rein. Ein Versuch gab einen Kohlenstoffgehalt von 50,9%.

Gerland leitet zur Darstellung der Amidobenzoesäure Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Nitrobenzoesäure in überschüssigem Ammoniak unter fortwährendem Kochen ein, bis die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht. Ich habe nun zu wiederholten Malen ge-

---

1) Ann. Ch. Pharm. XCI. 185.

2) Rauchende Schwefelsäure darf nicht angewendet werden.

man nach Gerland verfahren, stets schied sich aber aus der vom Schwefelwasserstoff befreiten und klar filtrirten Lösung bei erneutem Einleiten des Gases wieder Schwefel ab. Ich habe deshalb Tage lang in dieselbe kochende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, erhielt jedoch immer wieder bei der Prüfung eine Ausscheidung von Schwefel. Die vollkommene Zersetzung wird leichter und schneller bewirkt, wenn man zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrobenzoesäure frisch bereitetes Schwefelammonium setzt, welches schon in der Kälte besser aber beim Kochen unter Abscheidung von Schwefel einwirkt. Man setzt immer kleinere Portionen von Schwefelammonium zu, so lange bis eine grössere Probe, aus der durch Kochen aller Schwefelwasserstoff verjagt worden ist, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium klar bleibt. Man setzt dann zu der klaren rothen Flüssigkeit unter Kochen so lange Essigsäure, bis die Farbe derselben eine hellere geworden ist und erhält durch Erkalten die Amidobenzoesäure in fast weissen warzenförmig gruppirten Krystallen.

Gerland erhielt weiterhin durch Einleiten von salpetriger Säure in eine heisse concentrirte wässrige Lösung der Amidobenzoesäure die Ausscheidung eines rothen harzartigen Körpers, der sich durch längeres Einleiten unter Stickstoffentwicklung wieder löste. Die erhaltene klare rothe Lösung enthielt nach seinen Versuchen nur Oxybenzoesäure. Ich erhielt unter denselben Bedingungen ebenfalls die Ausscheidung eines harzartigen Körpers, der sich jedoch nur äusserst langsam durch weiteres Einleiten von salpetriger Säure wieder zersetzte. Aber schon lange ehe derselbe vollständig zersetzt war, enthielt die darüberstehende Flüssigkeit ausser Oxybenzoesäure auch Nitrooxybenzoesäure und, wie es scheint, eine noch höher nitrirte Säure. Es hat also hier eine Nitrirung durch salpetrige Säure[1]) stattgefunden.

Ich bin mit einer weiteren Untersuchung eben beschäftigt und werde die Details derselben später mitzutheilen nicht verfehlen.

---

1) Dargestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure.

Bibliographie.

Arago's sämmtliche Werke. Herausgegeben von *W. G. Hankel*. 15. Bd. Leipzig, O Wigand. 2 Thlr.
Velinpapier $3^1/_2$ Rthlr.

Baer, W. Die Chemie des praktischen Lebens. 19. und 20. Lfrg. Leipzig, O. Wigand. à $^1/_4$ Rthlr.

Baumgärtner, A. v. Ueber den Grund der scheinbaren Abweichung des mechanischen Wärmeäquivalents bei verschiedenen Gasen. Wien, Gerold's Sohn. 3 Ngr.

Boutet de Monvel, B. Cours de chimie, rédigé conformément aux derniers programmes de l'enseignement scientifique dans les lycées, et à celui du baccalauréat des sciences. 4édit. Paris, Hachette et C. 5 Fr.

Brücke, E. Darf man Urin, in welchem der Zucker quantitativ bestimmt werden soll, vorher mit Bleiessig ausfällen? Wien Gerold's Sohn. 2 Ngr.

Cahours, A. Traité de chimie générale élémentaire. Leçons professées à l'Ecole centrale des arts et manufactures. 2 édit. Tomes 1 et 2. Paris, Malet-Bachellier. Prix de l'ouvrage (3 vol) 12 Fr.

Codex, pharmacopée francaise rédigée par ordre du gouvernement par une commission MM. les professeurs de la Faculté de médicine et de l'Ecole spéciale de pharmacie de Paris. Paris, Béchet jeune.

Dropet, Ch. Sur la décomposition de la teinture d'iode et sur un nouveau procédé de sensibilité prodigieuse de l'acide jodique. Paris, Thunot et C.

Dubois. Nouveau procédé photographique. Paris, Michels-Carré.

Ferrand, M. Eaux minérales naturelles de *Reyrieux*. Trévoux, Dameur.

Figuier, L. L'Alchimie et les alchimistes. 3 edit. Paris, L. Hachette et C. 3 Fr. 50 c.

Fordos. Note sur les chlorures d'or et leur emploi en photographie. Paris, Pillet.

Fournet, J. Note sur la fabrication des huiles de schiste et sur ses produits accessoires. Lyon, Barret.

Galy-Cazalat. Memoire sur les eaux de Paris. Paris, Duboisson et C.

Hager, H. Vollständige Anleitung zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer, sowie Beschreibung der dazu erforderlichen Apparate und Maschinen. Lissa, Günther. 1 Rthlr.

Heiss, P. Die Bierbrauerei mit besonderer Berüchtigung der Dickmaischbrauerei. Nebst einem Anhang, enthaltend die im Braubetriebe gebräuchlichen Rohstoffe und deren Verwendung, sowie über neue Braumethoden und Essigfabrikation. 3. Aufl. Augsburg, Lampart und Comp. 4 Rthlr.
DerAnhang allein $^2/_3$ Rthlr.

Henry, O. Fils. Recherches chimiques et médicales sur les matières organiques des eaux sulfureuses. Paris, Germer Baillière.

Hesse, O. Untersuchungen über die Chinongruppe. Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht. ⅓ Rthlr.

Hirn, G. A. Henry Loevel. Analyse de ses traveaux sur la sursaturation des dissolutions salines. Colmar, Decker.

Leesen, A. v. Ueber die Fabrikation der Soda. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. 12 Ngr.

Mennehand, P. H. De l'examen chimique des urines. Strassbourg, Christophe.

Muspratt, S. Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearbeitet von *F. Stokmann*. 3. Bd. 20. und 21. Lfrg. Braunschweig, Schwetschke und Sohn. á 12 Ngr.

Naturwissenschaften, die gesammten. Für das Verständniss weiterer Kreise und auf wissenschaftlichen Grundlagen bearbeitet von *Dippel*, *Gottlieb*, *Koppe* u. s. w. 2. Aufl. 1. Bd. 3 Abth. Essen, Bädeker. 1½ Rthlr.

Péclet's vollständiges Handbuch über die Wärme und ihre Anwendung in Künsten und Gewerben. Nach der dritten Auflage deutsch bearbeitet von *C. Hartmann*. 2. Lfrg. Leipzig, Gerhard. 2 Thlr. 12 Ngr.

Puggaard, C. Notice sus les calcaires plutonisés de la péuinsule de Sorrento. Paris, Martinet.

Rammelsberg, C. F. Handbuch der Mineralchemie. Leipzig, Engelmann. 6 Rthlr.

Regodt, H. Notions de chimie applicables aux usages de la vie. 8 édit. Paris, J. Delalaine. 1 Fr. 50 c.

Rivot, L. E. Principes généreaux du traitement des minerais métalliques. Traité de métallurgie théorique et pratique. Tome 2 Métallurgie du plomb et de l'argent. Paris, Dalmont et Dunod.

Sanson, A. Les principaux faits de la chimie. Paris, Pagnerre. 50 ct.

Schlossberger, J. E. Lehrbuch der organischen Chemie, mit besonderer Rücksicht auf Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirthschaft. 5 Aufl. Leipzig, C. F. Winter. 4½ Rthlr.

Schmidt, H. Handbuch der Photographie auf Metallplatten, Papier und Glas. 2. Thl. auch unter dem Titel: Die Anwendung der Chemie auf die Photographie. Von *Barreswil* und *Davanne*. 2. Aufl. Weimar, Voigt. 1½ Rthlr.

Suckow, G. Uebersicht der mechanischen und chemischen Technologie. Nach empirischen Grundsätzen für akademische Vorlesungen entworfen. Jena, Suckow. 6 Ngr.

Traun, H. Versuch einer Monographie des Kautschuks. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. 12 Ngr.

Wiggers, H. A. L. Driburgs neueste chemische Analyse. Osnabrück, Rackhorst 4 Ngr.

Wislicenus, J. Theorie der gemischten Typen. Berlin, Bosselmann. ½ Rthlr.

Wohlwill, E. Ueber isomorphe Mischungen der selensauren Salze. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. ⅓ Rthlr.

Zimmermann, W. F. A. Chemie für Laien. 39. — 41. Lfrg. Berlin, Hempel. ¼ Rthlr.

Zuchold, E. A. v. Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica. 9. Jahrg. 2. Heft. Juli—December 1859. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht. ⅓ Rthlr.

Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten, und über die Rolle, welche die Molecularcohäsion bei den chemischen Reactionen der Körper spielt.

Von D. Mendelejeff.

(Eingesandt am 24. Juli.)

Um die Fragen bezüglich der Ursachen, welche die verschiedenen chemischen Reactionen bewirken und welche die Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenheiten der Körper bedingen, beantworten zu können, muss man zuerst den Werth der Molecularcohäsionen der Körper kennen lernen. Zur Bestimmung dieses Werthes habe ich meine Untersuchungen über die Capillarität und das specifische Gewicht der benetzenden Flüssigkeiten (d. Zeitschr. III. 49) fortgesetzt. Die folgende Tabelle enthält die Zahlenresultate meiner neuen Untersuchungen.

		Chemisches Moleculargewicht = P	Specifisches Gewicht bei $t^0 = dg$	Capillaritätscoefficient bei $t^0 = a^2$	Molecularcohäsion $= P . a^2 . dg$
Benzin	G^6H^6 1)	78	0,88407	6,817(15°)	470,1
Toluen	C^7H^8	92	0,85636	6,654(15°)	524,3
Xylen	C^8H^{10}	106	0,83087	6,626(15°)	583,5
Cymen	$C^{10}H^{14}$	134	0,86519	6,586(15°,7)	763,5
Amylen	C^5H^{10}	70	0,65167	5.380(16°,5)	245,4
Ceten	$C^{16}H^{32}$	224	0,78932	7,002(15°,2)	1237,6
Bromäthyl	C^2H^5Br	106	1,41893	3,436(15°)	516,8
Jodäthyl	C^2H^5J	156	1.93090	3,014(15°)	907,9
Amylchlorür	$C^5H^{11}Cl$	106,5	0,87442	5,616(15°,3)	523,0
Amylbromür	$C^5H^{11}Br$	148	1,20587	4,317(15°,7)	770,5
Amyljodür	$C^5H^{11}J$	198	1,50868	3.825(15°,8)	1142,6
Benzoësaures Methyl	$C^8H^8O^2$	136	1,09208	7,112(12°,3)	1056,5
Benzoësaures Aethyl	$C^9H^{10}O^2$	150	1,05170	6,986(14°,1)	1099,2
Benzoylchlorür	C^7H^5OCl	140,5	1,21790	6,679(13°,8)	1143,0
Chlorsilicium	Si^2Cl^4	170,6	1,49276	2,797(15°)	712,3
Kieselsaures Aethyl	$(C^2H^5)^4Si^2O^4$	208,6	0,93303	4,736(22°5)	921,7
Phosphoroxychlorid	$POCl^3$	153,7	1,66200	3,922(1[illegible]°5),	1001,9
Aethyl-Amyläther	$C^7H^{16}O$	116	0,80357	5,820(14°,7)	542,5
Aceton	C^3H^6O	58	0,80080	6,133(15°)	284,9

1) H = 1, C = 12, O = 16, Si = 14.

Indem diese Resultate im Allgemeinen die in meiner ersten Abhandlung aufgestellten Schlüsse bestätigen, zeigen sie doch, dass nicht immer N × 69 der nCH_2 entsprechende Werth ist, sondern dass die Differenz zwischen den Werthen für die Molecularcohäsion der Homologen in der Gränze von n × 50 (wie z. B. beim Benzin und Toluen) und n × 90 (wie z. B. beim Amylen und Ceten) schwanken kann.

Vergleicht man die für C_2H_5J und C_2H_5Br erhaltenen Zahlen mit den für $C_5H_{11}J$ und $C_5H_{11}Br$ gefundenen, so sieht man, dass die Molecularcohäsion der Jodverbindung die der entsprechenden Bromverbindung ungefähr um 380 Einheiten übersteigt.

Wir wollen jetzt einige Thatsachen anführen, welche zeigen werden, dass die Bestimmung des Werthes der Molecularcohäsion viel dazu beitragen kann, um die Ursachen der chemischen Reactionen kennen zu lernen. Man weiss, dass die fetten Säuren bei gewöhnlichen Temperaturen viel langsamer auf die Alkohole einwirken als bei erhöhter Temperatur; mir scheint die einfachste Erklärung dieser Thatsache folgende zu sein: Die Reaction findet in beiden Fällen statt, weil die Summe der gefundenen Werthe für die Molecularcohäsion der gebildeten Producte (zusammengesetzter Aether und Wasser) immer grösser ist als die Summe der gefundenen Werthe für die Molecularcohäsion der angewandten Körper (des Alkohols und der fetten Säure). Da die Reaction bei hoher Temperatur weit energischer vor sich geht, so muss man annehmen, dass die Summe der für die angewandten Körper gefundenen Werthe mit steigender Temperatur schneller abnimmt als die Summe der für die Producte der Einwirkung erhaltenen Werthe. In der That kommen die Zahlenresultate dieser Erklärung zu Hülfe.

Wir haben z. B. bei 15° C.:

Molecularcohäsion der Essigsäure	= 355
„ „ des Aethylalkohols	= 218
Summe für die angewandten Körper	573
Molecularcohäsion des Essigäthers	= 449
„ „ des Wassers	= 267
Summe der enthaltenen Producte	= 716

Letztere Summe ist 1,249 mal grösser als die der angewandten Körper. Bei 75° C. ist das Verhältniss zwischen ihnen wie 1 : 1,265, wie sich aus folgender Berechnung ergiebt:

Molecularcohäsion der Essigsäure bei 75° C. $= 60 \times 0,997 \times 4,55 = 272$
„ „ des Aethylalkohols „ „ $= 46 \times 0,742 \times 4,96 = 169$
Summe $= 441$

Molecularcohäsion des Essigäthers b. 75° C. $= 88 \times 0,823 \times 4,49 = 327$
„ „ des Wassers „ „ $= 18 \times 0,975 \times 13,18 = 231$
Summe $= 558$

441 : 558 = 1 : 1,265.

Bei 100° C. ist das Verhältniss der beiden Summen ohne Zweifel das Verhältniss 1:1, 31, desshalb ist die Reaction auch viel lebhafter, als bei gewöhnlichen Temperaturen.

Man weiss, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Wirkung der Essigsäure auf Amylalkohol viel langsamer ist, als auf Aethylalkohol. Die Erklärung dieser Thatsache findet man darin, dass im ersten Falle die Summe der Werthe für die Molecularcohäsion der angewandten Körper sich zu der entsprechenden Summe der Werthe für die Molecularcohäsion der Producte der Einwirkung wie 1:1,205 verhält, während dies Verhältniss im zweiten Falle 1:1,249 ist.

Um das wirkliche Vorhandensein einer Beziehung zwischen dem Cohäsions- (oder Capillaritäts-) Coefficienten und den andern physikalischen Eigenschaften der Körper zu zeigen, wollen wir den Cohäsionscoefficienten mit der latenten Dampfwärme bei der Temperatur des Siedpunctes vergleichen.

	Siedepunkt = T.	Cohäsionscoefficient bei T.		Latente Dampfwärme bei T.	
Wasser	100°	12,47	Brunner	536	Regnault
Methylalkohol	66°	5,25	Mendelejeff	264	Favre und Silbermann
Aethylalkohol	78°	5,12	„	209	„
Amylalkohol	131°	4,60	„	121	„
Essigäther	74°	4,51	„	106	„
Aethyläther	35°	4,37	Brunner	91	„
Jodäthyl	70°	2,46	Mendelejeff	47	Andrews
				32 *	

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Wärmemenge, welche für die Dampfbildung nöthig ist, mit dem Sinken des Cohäsionscoefficienten geringer wird — ein Resultat, welches vollständig mit der Ansicht übereinstimmt, dass die latente Dampfwärme nichts anderes ist, als die nöthige Wärme-Arbeit, um der Cohäsion der Flüssigkeit das Gleichgewicht zu halten.

Heidelberg im Juli 1860.

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen.

Von G. Kirchhoff und B. Bunsen.

Pogg. Ann. CX. 161.

Die Verf. haben bei früheren Untersuchungen [1]) gefunden, dass manche Substanzen, wenn sie in eine Flamme gebracht werden, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten lassen. Sie haben auf dieses Verhalten eine Methode der qualitativen Analyse gegründet, welche das Gebiet der chemischen Reactionen erheblich erweitert, und zur Lösung bisher unzugänglicher Probleme führt. Sie haben zuerst diese Methode nur für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden entwickelt.

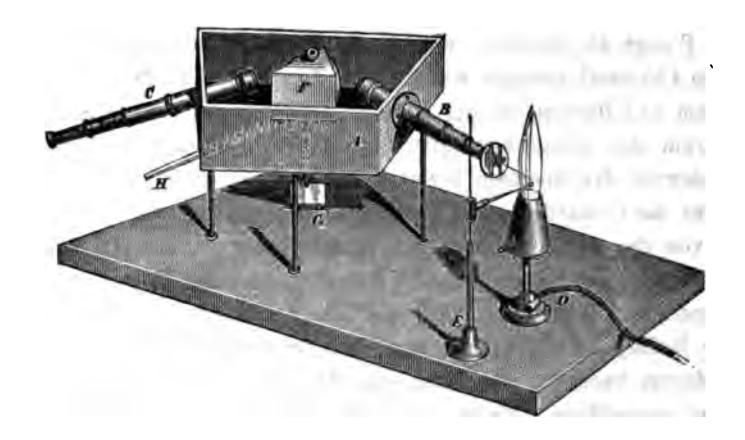
Die erwähnten Linien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Die Verfasser fanden diese beiden Eigenschaften in der von Bunsen früher bei seinen Löthrohrversuchen [2]) angegebenen Lampe mit schrägem Cylinder vereinigt, welche sie desshalb anwandten. Der Apparat, dessen sie sich bedienten, wird durch nachstehende Figur verdeutlicht. A ist ein innen geschwärzter Kasten, dessen Boden die Gestalt eines Trapezes hat, und auf drei Füssen ruht; die beiden schiefen Seitenwände desselben, die einen Winkel von etwa 58° mit

---

1) Diese Zeitschrift III. 57 u. 317.

2) Diese Zeitschr. III. 85.

einander bilden, tragen die beiden kleinen Fernröhre B und C. Die Ocularlinsen von B. sind entfernt und durch eine Platte ersetzt, in



der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe D so, dass der Saum ihrer Flamme von der Axe des Rohres B getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Axe des Fernrohres den Flammensaum trifft, trifft derselbe das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines feinen Platindrahtes, der von dem Träger E gehalten wird; in dieses Oehr wird eine Perle der zu untersuchenden, vorher entwässerten Chlorverbindung geschmolzen.

Zwischen den Objectiven der Fernröhre B und C steht ein Hohlprisma F von 60° brechendem Winkel, das mit Schwefelkohlenstoff angefüllt ist. Das Prisma ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Axe trägt an ihrem untern Ende den Spiegel G, und darüber den Arm H, der als Handhabe dient, um das Prisma und den Spiegel zu drehen. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, durch welches man das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Skala sieht. Durch Drehung des Prisma's kann man das ganze Spectrum bei dem Verticalfaden des Fernrohrs C vorbeiführen, und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Skala zu machende Ablesung. Ist

das Spectrum sehr lichtschwach, so wird der Faden des Fernrohrs C beleuchtet mit Hilfe einer Linse, die einen Theil der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs C seitlich angebracht ist. Die beigefügte Tafel I zeigt die Spectra, welche die Verfasser erhalten haben, als sie die Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium und Barium in der Flamme verflüchtigten. Darüber ist das Spectrum des reinen Sonnenlichtes zur Vergleichung abgebildet. Die Abbildungen der Spectren beziehen sich auf den Fall, dass der Spalt, der für die Ocularlinsen des Fernrohrs B eingefügt ist, so weit ist, dass von den dunklen Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, dass die Vergrösserung des Fernrohrs C nur eine geringe (etwa viermalige) und die Lichtstärke eine mässige ist. Diese Bedingungen scheinen den Verf. am vortheilhaftesten, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen auszuführen. Unter andern Bedingungen können die Spectren wesentlich anders erscheinen; wird die Reinheit des Spectrums vermehrt, so zerfallen viele der hier einfach gezeichneten Linien in mehrere, die Natriumlinie z. B. in zwei; wird die Lichtstärke vermehrt, so zeigen sich in mehreren Spectren neue Linien, und die Verhältnisse der Helligkeit der alten werden andere. Im Allgemeinen wächst nach den Verf. bei Vermehrung der Lichtstärke die Helligkeit einer dunklen Linie schneller als die einer hellen, doch so, dass jene nicht diese überholt. Sie haben nun eine Ausnahme von dieser Regel beobachtet, nämlich bei der Linie η im Bariumspectrum, die bei geringer Lichtstärke gar nicht wahrnehmbar ist, während γ sehr deutlich erscheint, und bei grosser Lichtstärke sehr viel heller ist als diese.

Die Chlorverbindungen, welche die Verfasser anwendeten, um die Spectren zu erzeugen, waren mit der grössten Sorgfalt gereinigt.

Das Chlorkalium war durch Glühen von chlorsaurem Kali, welches zuvor sechs- bis achtmal umkrystallisirt war, dargestellt.

Das Chlornatrium war aus reinem kohlensaurem Natron und Salzsäure dargestellt, und durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt.

Das Lithionsalz war durch vierzehnmalige Fällung mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt.

Um das Chlorcalcium darzustellen, haben die Verf. möglichst reinen Marmor in Salzsäure gelöst; aus dieser Lösung schlugen sie durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Ammoniak kohlensauren Kalk in zwei Portionen nieder, von denen die zuletzt niederfallende in salpetersauren Kalk verwandelt wurde. Das so erhaltene Kalksalz lösten sie zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol auf, und verwandelten es endlich nach Verflüchtigung des Alkohols und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak durch Salzsäure in die Chlorverbindung.

Das Chlorbarium wurde erhalten, indem sie das käufliche Salz wiederholt mit nicht ganz absolutem Alkohol auszogen, die extrahirte Masse im Wasser lösten und in zwei Portionen kohlensaurem Baryt fällten. Die zweite Fällung wurde in Salzsäure gelöst, und das erhaltene Chlorbarium durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das Chlorstrontium wurde gleichfalls aus der käuflichen Chlorverbindung gewonnen; diese wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, dann fractionirt in zwei Portionen mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, die zweite Fällung in Salpetersäure gelöst, und das salpetersaure Salz durch Zusammenreiben und Auskochen mit Alkohol von der letzten Spur Kalk befreit. Aus dem so gereinigten Salz stellten die Verf. endlich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Auflösen des Niederschlages das Chlorstrontium dar.

Die Verf. haben die auf Taf. I. abgebildeten Spectren mit denen verglichen, welche durch die Bromide, Jodide, Oxydhydrate, durch die schwefelsauren und kohlensauren Salze der entsprechenden Metalle hervorgebracht werden, wenn man sie in folgende Flammen bringt:

in die Flamme des Schwefels,
" " " " Schwefelkohlenstoffes,
" " " " wasserhaltigen Alkohols,
" " nichtleuchtende Flamme des Leuchtgases,
" " Flamme des Kohlenoxydgases,
" " " " Wasserstoffs und
" " Knallgasflamme.

Bei diesen umfassenden Untersuchungen haben die Verf. das Resultat erhalten, dass die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen

Processe in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied [1]) dieser letzteren keinen Einfluss auf die Lage

---

1) Wie bedeutend die erwähnten Temperaturunterschiede sind, zeigt folgende Betrachtung:

Die Temperatur einer Flamme wird nach der Gleichung

$$t = \frac{\Sigma gw}{\Sigma ps}$$

berechnet. In dieser Gleichung ist

t die Temperatur der fraglichen Flamme,
g das Gewicht eines der mit Sauerstoff verbrennenden Stoffe,
w die Verbrennungswärme desselben,
p das Gewicht und
s die specifische Wärme eines der Verbrennungsproducte.

Nimmt man die Verbrennungswärme

des Schwefels	zu	2240°C.
„ Schwefelkohlenstoffs	„	3400
„ Wasserstoffs	„	34462
„ Grubengases	„	13063
„ Elayls	„	11640
„ Ditetryls	„	11529
„ Kohlenoxyds	„	2403

an, und setzt nach Regnault die specifische Wärme bei constantem Druck

für schweflige Säure	= 0,1553
„ Kohlensäure	= 0,2164
„ Stickstoff	= 0,2440
„ Wasserdampf	= 0,4750

so findet man hiernach die Temperatur

der Schwefelflamme	1820°C.
„ Schwefelkohlenstoffflamme	2195
„ Leuchtgasflamme	2350
„ Kohlenoxydflamme	3042
„ Wasserstoffflamme in d. Luft	3259
„ Knallgasflamme	8061

(Die nähere Entwicklung der obigen Formel so wie ausführliche Betrachtungen über diesen Gegenstand findet der Leser in: Bunsen gasometrische Methoden S. 247 ff.)

der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt.

Ausserdem fanden sie, dass dieselbe Metallverbindung in einer dieser Flammen ein um so intensiveres Spectrum gibt, je höher die Temperatur derselben ist. Von den Verbindungen desselben Metalls liefert in einer und derselben Flamme diejenige die grössere Lichtstärke, der eine grössere Flüchtigkeit zukommt.

Einen weitern Beleg dafür, dass jedes der genannten Metalle immer dieselben hellen Linien im Spectrum hervortreten lässt, haben die Verfasser dadurch gegeben, dass sie die Spectren mit denen verglichen haben, die ein electrischer Funke gibt, der zwischen Electroden überspringt, die aus jenen Metallen bestehen. Es wurden zu diesem Zweck kleine Stücke der betreffenden Metalle an Platindrähten befestigt, und in Glasröhren paarweise so eingeschmolzen, dass sie etwa 1 — 2^{mm} von einander getrennt waren und die Drähte die Glaswände durchdrangen. Die hellen Linien der betreffenden Spectren zeigten sich unverändert, doch traten ausser diesen noch andere hervor, von denen sie einen Theil der Anwesenheit fremder Metalle in den Electroden, und einen anderen Theil dem Stickstoff, der die Röhren erfüllt, nachdem der Sauerstoff einen Theil der Electroden oxydirt hatte, zugeschreiben.

Im folgenden Theil der Abhandlung geben die Verf. die Eigenthümlichkeiten der Spectren, deren Kenntniss in practischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, und zeigen die Vortheile, welche die auf sie gegründete chemisch-analytische Methode bietet. Die einzelnen Spectrallinien, die die Metalle geben, werden mit den griechischen Buchstaben α, β, γ u. s. f., mit Vorsetzung des chemischen Zeichens des Metalls bezeichnet.

Natrium.

Die Spectralreaction des Natriums ist die empfindlichste. Es gibt nur die gelbe Linie Naα, die mit der Frauenhofer'schen Linie D zusammenfällt und die sich durch ihre besonders scharfe Begränzung und ihre ausserordentliche Helligkeit auszeichnet. Bei sehr hoher Temperatur und grosser Menge Substanz zeigen sich in der Umgebung Spuren eines continuirlichen Spectrums. Schwache, in die Nähe der

Linie Naα fallende Linien anderer Stoffe werden nicht selten erst sichtbar, wenn die Natriumreaction zu erlöschen beginnt.

An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung, an dem schwefelsaurem und kohlensaurem Salz zeigt sich die Reaction am deutlichsten, doch fehlt sie auch bei den kieselsauren, borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigeu Salzen nicht.

Die Verfasser haben durch einen Versuch gezeigt, dass die Chemie keine einzige Reaction hat, die sich nur im Entferntesten mit dieser spectral-analytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liesse. Sie verpufften in der vom Standorte des Apparats entferntesten Ecke des 60 Cubikmeter Luft fassenden Zimmers 3 Milligramm chlorsaures Natron mit Milchzucker gemengt, während die nicht leuchtende Flamme vor dem Spalt beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmählig sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, die erst nach 10 Minuten wieder völlig verschwunden war. Aus den gegebenen Zahlen lässt sich leicht berechnen, dass in einem Gewichtstheil der Luft nicht einmal $\frac{1}{20000000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten lässt, in dieser Zeit aber nach dem Zufluss und der Zusammensetzung der Flammengase nur angefähr 50 C.C. oder 0,0647 gr. Luft in der Flamme zum Glühen gelangen, so ergibt sich, dass das Auge noch weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligramm des Natronsalzes mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Natronreaction ist es begreiflich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft die Natronreaction fehlt, ebenso dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit die Natriumlinie zeigen.

Die Erde ist auf zwei Drittel ihrer Oberfläche mit chlornatriumhaltigem Meerwasser bedeckt, die sich überstürzenden Wogen schleudern fortwährend Wasserstaub in die Höhe, der beim Verdunsten in der Luft kochsalzhaltige Sonnenstäubchen hinterlässt, die zwar einen der Grösse nach wechselnden, aber selten fehlenden Bestandtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht den kleinen Organismen die Salze zuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen.

Aber noch in einer andern Hinsicht verdient nach den Verfassern dieser Kochsalzgehalt der Atmosphäre Beachtung. Wenn es nämlich, wie man jetzt wohl kaum mehr bezweifeln kann, katalytische Einflüsse sind, welche die miasmatische Verbreitung der Krankheiten vermitteln, so möchte nach ihrer Ansicht eine antiseptisch wirkende Substanz, wie das Kochsalz, selbst in verschwindend kleiner Menge wohl kaum ohne wesentlichen Einfluss auf solche Vorgänge in der Luft sein. Aus täglichen, längere Zeit fortgesetzten Beobachtungen wird sich leicht erkennen lassen, ob die Intensitätsänderungen der durch die atmosphärischen Natriumverbindungen erzeugten Spectrallinie Naα mit dem Erscheinen und mit der Verbreitungsrichtung endemischer Krankheiten in irgend einem Zusammenhange steht.

L i t h i u m.

Der glühende Dampf der Lithiumverbindungen gibt zwei scharf begränzte Linien, eine gelbe, sehr schwache Liβ und eine rothe glänzende Linie Liα. Auch diese Reaction übertrifft an Empfindlichkeit alle in der analytischen Chemie bisher bekannten, der Natriumreaction steht sie indessen etwas nach, vielleicht nur, weil das Auge für gelbe Strahlen empfindlicher ist, als für rothe. Auf ähnliche Weise wie beim Natrium haben die Verf. gezeigt, dass man noch $\frac{9}{1000000}$ eines Milligrammes kohlensaures Lithion mit der grössten Schärfe erkennen kann.

Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen die unerwartete Thatsache, dass das Lithion zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. In Silicaten, die nur einen verschwindend kleinen Lithiongehalt haben, weist man dasselbe am besten auf folgende Weise nach: man digerirt und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flusssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab, und zieht die trockne Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit in einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, lässt sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. $^1/_{10}$ Milligramm davon reicht gewöhnlich für

den Versuch vollkommen aus. Andere Verbindungen als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt.

Auf diese Weise liess sich das Lithium mit Leichtigkeit in verschiedenen Feldspathen, in Glimmern, im Granit des Odenwaldes, in den Aschen der Hölzer, die auf Granitboden wachsen, in Russischer und anderer Pottasche, in der Asche des Tabacks, der Weinblätter, der Rebhölzer, der Weinbeeren [1]), der Feldfrüchte, die auf der Rheinebene zwischen Deidesheim und Heidelberg wachsen, nachweisen, ebenso in der Milch der Thiere [2]), die mit jenen Feldfrüchten genährt werden.

In 40 Cubikmeter Meerwasser liess sich Lithion mit der grössten Leichtigkeit nachweisen; eine sehr reine Trinkquelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion, während die dem bunten Sandstein entspringende Quelle, welche die Wasserleitung des Heidelberger Laboratoriums speist, frei davon war. Mineralwässer, bei welchen nach den gewöhnlichen analytischen Verfahren Lithion kaum noch in 1 Litre nachzuweisen war, zeigen die Linien Liα oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platindraht in die Flamme bringt [3]).

Ein Gemenge von flüchtigen Natron- und Lithionsalzen zeigt

---

1) In den bei der fabrikmässigen Weinsäuregewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dass man aus denselben erhebliche Mengen davon darstellen kann.

2) Herr Dr. Folwarczny hat sogar in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches durch die Linie Liα leicht Lithiumverbindungen nachweisen können.

3) Wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit in die Flammen zu bringen, so biegt man aus dem einen Ende eines pferdehaardicken Platindrahtes einen kleinen, mit einem Durchmesser versehenen Ring und schlägt denselben platt. Lässt man in das so gebildete Oehr einen Flüssigkeitstropfen fallen, so bleibt eine für den Versuch hinreichende Menge darin hängen.

neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit, die rothe Lithionlinie erscheint noch deutlich sichtbar, wenn eine in die Flamme gebrachte Perle nur $\frac{1}{1000}$ Lithiumsalz enthält, wobei das Auge an der Flamme selbst nur das gelbe Licht des Natriums ohne jede Andeutung einer röthlichen Färbung wahrnimmt. In Folge der grösseren Flüchtigkeit der Lithionsalze hält die Natriumreaction gewöhnlich etwas länger an, man muss desshalb die Perle erst in die Flamme schieben, während man schon durch das Fernrohr blickt.

In technischer Beziehung ist diese Reaction sehr wichtig, es genügt, von verschiedenen Soolmutterlaugen nur einen Tropfen in die Flamme zu bringen, um sich sogleich zu überzeugen, dass in vielen dieser Salinenrückstände ein reiches bisher übersehenes Lithionmaterial gegeben ist. Dabei kann man im Laufe der Darstellung jeden Verlust an Lithion in den Nebenproducten und Abfällen durch die Spectralreaction unmittelbar verfolgen, und so leicht zweckmässigere Darstellungsweisen als die bisher gebräuchlichen sich aufsuchen[1]).

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt; die eine Kaα in dem äussersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere Kaβ weit in Violet nach dem anderen Ende des Spectrums hin ebenfalls einer Frauenhofer'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache mit der Frauenhofer'schen Li-

1) Die Verf. erhielten nach einer solchen verbesserten Methode aus zwei Mineralwasserkrügen (gegen 4 Litre) einer Soolmutterlauge, welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure 1,2 Kilogramme Rückstand gaben, eine halbe Unze kohlensaures Lithion von der Reinheit des käuflichen, dessen Handelswerth ungefähr 140 fl. per Pfund beträgt. Eine grosse Zahl anderer Soolmutterlauge, die wir untersuchten, zeigten einen ähnlichen Reichthum an Lithiumverbindungen.

nie B zusammenfallende Linie, die aber nur bei der intensivsten Flamme sichtbar wird, ist wenig charakteristisch.

Die Lage der Linien in der Nähe der beiden Grenzen des Spectrums macht die Reaction zu einer wenig empfindlichen, sie wird durch $\frac{1}{1000}$ Milligr. chlorsaures Kali dem Auge sichtbar gemacht. Um die Reaction bei kieselsauren und ähnlichen feuerbeständigen Kalisalzen hervorzurufen, braucht man sie nur mit etwas kohlensaurem Natron zusammenzuschmelzen, dieses verhindert die Reaction nicht, und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig. Um in Silicaten Spuren von Kali nachzuweisen, glüht man sie schwach mit einem grossen Ueberschuss von Fluorammonium, und bringt den Rückstand am Platindraht in die Flamme. Auf diese Weise findet man, dass fast alle Silicate kalihaltig sind. Lithionsalze stören die Reaction ebensowenig wie Natronsalze.

Strontium.

Die Spectren der alkalischen Erden stehen denen der Alkalien an Einfachheit sehr nach. Das des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien sind darin sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie Srα, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien Srβ und Srγ und endlich die blaue Linie Srδ sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtigsten.

Die Empfindlichkeit der Reaction wurde auf ähnliche Weise wie bei den Alkalien geprüft und zeigte sich, dass $\frac{6}{100000}$ eines Milligrammes Chlorstrontium nachzuweisen waren.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten, Strontianerdehydrat und kohlensaure Strontianerde zeigen sie viel schwächer, schwefelsaure noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich, und dann mit Salzsäure befeuchtet in die Flamme. Setzt man Schwefelsäure in der Perle voraus, so bringt man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in die durch Salzsäure

zersetzbare Schwefelverbindung überzuführen. Um das Strontium in Verbindung mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder andern feuerbeständigen Säuren zu erkennen, geben die Verf. folgendes Verfahren an: Zum Aufschliessen mit kohlensaurem Natron dient, statt eines Platintiegels, eine konische Spirale von Platindraht. Dieselbe wird weissglühend gemacht und in entwässertes, fein pulverisirtes, lockeres kohlensaures Natron getaucht, welches wo möglich noch soviel Wasser enthält, dass die nöthige Menge des Salzes schon bei dem ersten Eintauchen daran hängen bleibt. Die aufzuschliessende, fein pulverisirte Substanz wird mit einer Platinschaufel in die schmelzende Soda eingetragen, und einige Minuten im Glühen erhalten. Man braucht jetzt die mit der Spitze nach oben gekehrte Spirale nur auf den Rand des Lampentellers aufzuklopfen, um den Inhalt derselben in Gestalt einer grossen erkaltenden Kugel auf dem Teller zu erhalten. Diese Kugel wird zu feinem Pulver zerdrückt, dieses am Rand des etwas geneigten Tellers aufgehäuft, und nun mit Wasser oder besser mit Kochsalzlösung ausgezogen. Es gelingt dies leicht durch Decantiren, ohne etwas von dem unlöslichen Rückstand, der das Strontium als kohlensaures Salz enthält, zu verlieren.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die des Strontiums nicht gestört, auch die Lithiumreaction tritt in voller Deutlichkeit auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Lithiumlinie Liα erscheint dann als schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des Strontiumsstreifens Srβ.

Calcium.

Das Calciumspectrum lässt sich auf den ersten Blick von den vier bisher betrachteten Spectren darin unterscheiden, dass es in Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie, Caβ, enthält. Als zweites, nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie, Caα, dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt, als die Natriumlinie Naα und die Orangelinie des Strontiums, Srα.

Die Verfasser fanden, dass $\frac{6}{1000000}$ eines Milligrammes Chlorcalcium noch ein deutlich erkennbares Spectrum gaben.

Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, Chlorcalcium, Jodcalcium und Bromcalcium stehen in dieser Beziehung obenan, schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat, basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und lange andauernd; ebenso entwickelt sich die Reaction des kohlensauren Kalkes am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist.

Bei Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren, die durch Chlorwasserstoffsäure angegriffen werden, lässt sich die Reaction auf folgende Weise erhalten: Man bringt einige Milligramme oder selbst nur einige Zehntel Milligramme der fein pulverisirten Substanz an das etwas befeuchtete, plattgeschlagene Platinöhr, und erhitzt in dem wenig heissen Theil der Flamme, bis das Pulver, ohne zu schmelzen, angefrittet ist. Lässt man nun einen Tropfen Salzsäure in das Oehr fallen, so bleibt derselbe zum grössten Theil darin hängen. Schiebt man diesen Tropfen vor dem Spalt des Spectralapparates in den heissesten Theil der Flamme, so verdampft er, und zwar in Folge des Leidenfrost'schen Phänomens, ohne ins Kochen zu gerathen. Blickt man, während der Tropfen verdampft, durch das Fernrohr, so erscheint in dem Augenblick, wo die letzten Antheile der Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, ein glänzendes Calciumspectrum, welches bei geringem Kalkgehalt nur einen Moment aufblitzt, bei erheblicherem Kalkgehalt aber mehr oder weniger lange anhält.

In Silicaten, die nicht durch Salzsäure angegriffen werden, gelingt die Nachweisung am besten folgendermassen: Einige Milligramme der zu prüfenden, auf das feinste gepulverten Substanz werden auf einem flachen Tiegeldeckel von Platin mit ungefähr einem Gramme halb zerflossenen Fluorammonium versetzt, und der Deckel in die Flamme gehalten, bis er nach Verflüchtigung des Fluorammoniums glüht. Man befeuchtet den auf dem Deckel befindlichen Salzanflug mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschuss derselben durch abermaliges Erhitzen. Wird der jetzt aus schwefelsauren Salzen bestehende Salzanflug auf dem Deckel zusammengeschabt, und ungefähr ein Milligramm davon mittelst des Drahtes in die Flamme gehalten, so erhält man, wenn Kalium, Natrium und Lithium vorhan-

den sind, zunächst die charakteristischen Reactionen dieser drei Körper neben oder nach einander, ist noch Calcium und Strontium vorhanden, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nachdem K, Na und Li verflüchtigt sind. Bei sehr geringem Calcium- und Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus, man erhält sie aber sogleich, wenn man den im Reductionsraume der Flamme einige Augenblick behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt,

Alle diese Proben geben dem Mineralogen und mehr noch dem Geognosten eine Reihe höchst einfacher Kennzeichen an die Hand, um viele in der Natur auftretende Substanzen und namentlich die einander so ähnlichen, aus kalkhaltigen Doppelsilicaten bestehenden Mineralien noch in den kleinsten Splitterchen mit einer Sicherheit zu bestimmen, wie sie sonst kaum bei einem reichlich zu Gebote stehenden Material durch weitläufige und zeitraubende Analysen erreichbar ist. Die Verf. haben dies durch einige Beispiele gezeigt.

1) Meerwasser gibt eine starke Natriumreaction, und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calciumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke höchst intensiv wird. Behandelt man einige Decigramme Meerwasserrückstand auf die beim Lithium angegebene Weise mit Schwefelsäure und Alkohol, so erhält man leicht die Reaction des Kaliums und Lithiums. Die Gegenwart des Strontiums im Meerwasser lässt sich im Kesselstein der Seedampfschiffe am besten nachweisen.

2) Soolwasser zeigen oft schon unmittelbar die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium und Strontiumreaction. Bringt man z. B. einen Tropfen des Dürkheimer oder Kreuznacher Mineralwassers in die Flamme, so erhält man die Linien Naα, Liα, Caα und Caβ. Wendet man statt des Soolwassers einen Tropfen seiner Mutterlauge an, so erscheinen dieselben Linien im höchsten Glanze. In dem Maasse, als das Chlornatrium und Chlorlithium verdampft, und das Chlorcalcium basischer wird, entwickeln sich allmälig die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums, welches sich nach und nach immer glänzender in seiner ganzen Vollständigkeit zeigt. Man erhält hier also durch den Anblick des Spectrums eines einzigen in der Flamme verflüchtig-

ten Tropfens in wenigen Augenblicken die vollständigste Analyse eines Gemenges von fünf Stoffen.

3) Der Aschenstumpf einer Cigarre, mit etwas Salzsäure befeuchtet und in die Flamme gehalten, gibt die Linien Naα, Kaα, Liα, Caα, Caβ.

4) Kaliglas von einer Verbrennungsröhre gab sowohl mit als ohne Salzsäure Naα und Kaα, mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt noch Caα, Caβ und Spuren von Liα.

5) Orthoklas von Baveno giebt für sich oder mit Salzsäure nur Naα nebst Spuren von Kaα und Liα, mit Fluorammonium und Schwefelsäure die intensiven Linien Naα, Kaα und etwas schwächer Liα. Nach Verflüchtigung dieser Bestandtheile mit Salzsäure angefeuchtet, giebt die Probe ein kaum zu unterscheidendes Aufblitzen von Caα und Caβ. Der nach diesen Pfrüfungen am Platindraht angefrittete Rückstand zeigt, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, die der Thonerde charakteristische Färbung. Nimmt man noch die bekannte Reaction auf Kieselsäure hinzu, so ergibt sich aus diesen in wenigen Minuten ausgeführten Prüfungen, dass der Orthoklas von Baveno Kieselerde, Thonerde, Kali mit Spuren von Natron, Kalkerde und Lithion enthält, sowie, dass jede Spur von Baryterde und Strontianerde darin fehlt.

6) Adular vom St. Gotthard verhielt sich ähnlich, nur fehlte die Lithiumreaction völlig, die Calciumreaction fast völlig.

7) Labradorit von St. Paul gibt für sich nur Naα, die mit Chlorwasserstoff befeuchtete Probe aber bringt Caα und Caβ sehr glänzend hervor. Bei der Probe mit Fluorammonium erhielt man eine schwache Kaliumreaction und kaum bemerkbare Spuren von Lithium.

8) Labradorit aus dem Kugeldiorit von Corsica verhielt sich ebenso, nur fehlten die Spuren der Lithiumreaction.

9) Mosandrit aus Brevig und Tscheffkinit aus dem Ilmengebirge geben für sich nur Naα, bei der Behandlung mit Salzsäure aber Caα und Caβ.

10) Melinophan von Lamoe gab für sich nur Naα, mit Salzsäure aber noch Caα, Caβ und Liα.

11) Scheelit und Sphen geben schon bei Behandlung mit Salzsäure die Calciumreaction sehr intensiv.

12) Finden sich geringe Mengen Strontium neben dem Calcium, so wählt man am zweckmässigsten die Linie Srδ zur Erkennung des Ersteren. Man kann durch sie in sehr vielen neptunischen Kalksteinen einen geringen Strontiumgehalt nachweisen. Mit Salzsäure befeuchtet, geben diese Kalksteine die Linien Naα, Liα, Kaα, Caα, Caβ und ausserdem häufig noch deutlich genug die Linie Srδ, letztere tritt kurz vor dem Erblassen des Kalkspectrums am deutlichsten hervor.

Auf diesem Wege haben die Verf. die Linie Naα, Liα, Kaα, Caα, Caβ, Srδ bei folgenden Kalksteinen gefunden:

Silurkalk [1]) von Kugelbad bei Prag,
Wellenkalk (Muschelkalk) von Rohrbach bei Heidelberg,
Liaskalk von Malsch in Baden,
Kreide aus England.

Bei folgenden Kalksteinen fanden sie nun die Linien Naα, Liα, Kaα, Caα und Caβ ohne die blaue Strontiumlinie.

Marmor von Auerbach aus dem Granit [2]),
Devonkalk von Gerolstein in der Eifel,
Kohlenkalk von Planitz in Sachsen,
Zechstein von Nordhausen am Harz,
Jurakalk von Streitberg in Franken.

Schon diese wenigen Versuche zeigen, dass umfassendere und sorgfältige spectralanalytische Untersuchungen über den Lithium-, Kalium-, Natrium- und Strontiumgehalt verschiedener Kalkbildungen mit

---

1) Die Lithiumlinie war bei dieser Gebirgsart nicht mit Sicherheit zu erkennen, die Linie Srδ dagegen sehr stark.

2) Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens mit Alkohol wurde aus 20 Grm. dieses Marmors soviel salpetersaures Strontian erhalten, dass sich damit ein vollständiges, intensives Strontiumspectrum hervorbringen liess. Ob sich auch die übrigen aufgeführten Kalksteine, auf diese Art behandelt, als strontiumhaltig erweisen, haben die Verfasser nicht untersucht.

Beziehung auf die Altersfolge und locale Verbreitung derselben von grossem geologischem Interesse sind, und vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die Natur der früheren Oceane und Meeresbecken, in welchen die Bildung jener Kalkgebirge erfolgte, führen können.

Barium.

Das Bariumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden. Von den bisher betrachteten unterscheidet es sich auf den ersten Blick durch die grünen Linien Baα und Baβ, welche alle übrigen an Intensität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. Baγ ist weniger empfindlich, aber immer als charakteristische Linie zu betrachten.

Die grosse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dass die Spectralreaction des Bariums weniger empfindlich ist, als die der bisher betrachteten Körper. Die Verfasser fanden, dass man $\frac{1}{1000}$ Milligramm Chlorbarium noch nachweisen kann.

Chlorbarium, Jodbarium, Brombarium, Fluorbarium, Baryterdehydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction bei unmittelbarem Erhitzen in der Flamme, Silicate, die durch Salzsäure angreifbar sind, zeigen die Reaction, wenn man sie wie die entsprechenden Kalksalze behandelt, Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit und ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliesst man am besten auf die beim Strontium angegebene Weise mit kohlensaurem Natron auf. Kommen in solchen Verbindungen Ca, Ba und Sr gemeinschaftlich vor, so braucht man sie nur zu trennen, wenn der eine oder andere Bestandtheil in sehr geringer Menge vorhanden ist, andernfalls sieht man die Spectrallinien neben oder nach einander. Ein Versuch, den die Verf. mit einem Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorstrontium, Chlorcalcium und Chlorbarium anstellten, zeigte alle einzelnen Linien; zuerst erschien die Linie Naα, dann Liα, darauf Kaα und Baα und Baβ; während alsdann die Verbindungen des Lithiums, Kaliums und Bariums sich verflüchtigten, verblassten die entsprechenden Linien und verschwanden der Reihe nach, während sich die Linien Caα, Caβ, Srα, Srβ, Srγ und Srδ mit aller Schärfe entwickelten.

Die Abwesenheit irgend eines oder mehrerer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen.

Nach Betrachtung der Spectra im Einzelnen gehen die Verf. zu ihrer Anwendung bei der Analyse über; sie sagen darüber: „Für Denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der einzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sicheren Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äusseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begränzt, die andern entweder nur nach einer oder beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die andern schmäler erscheinen. Und wie wir nun diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel verwenden, so benutzt man auch in der Spectralanalyse zu diesem Zweck nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzuhohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rücksichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder andern analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, die zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine

charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen Einflüssen, und unverändert durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen.

Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe gibt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspectren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dass es wirklich solche bisher unbekannte Elemente gibt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spectralanalytischen Methoden gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, dass es neben dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes, der Alkaliengruppe angehöriges Metall gibt, welches ein ebenso charakteristisches und einfaches Spectrum gibt, wie das Lithium — ein Metall, das mit unserm Spectralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie Srδ fast zusammen-

fällt, und eine andere blaue, die nur um weniges weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegt, und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert [1]). Bietet einerseits die Spectralanalyse, wie wir im Vorstehenden gezeigt zu haben glauben, ein Mittel von bewundernswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja selbst unseres Sonnensystems hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu sehen, so liegt der Gedanke nahe, dass es auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und die helleren Fixsterne. Sie bedarf aber hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. In seiner Abhandlung „über das Verhältniss zwischen dem Emmissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht“ [2]) hat einer von uns durch theoretische Betrachtungen nachgewiesen, dass das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt wird, d. h. dass die hellen Linien in dunkle sich verwandeln, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum gibt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunklen Linien des Sonnenspectrums coincidiren.

An dem angeführten Orte sind als experimentelle Belege für den

---

1) Nach einer der Academie der Wissenschaften zu Berlin (im Mai d. J.) gemachten Mittheilung ist es den Verf. gelungen, dieses Alkalimetall vom Kalium, Natrium und Lithium zu isoliren, und so die Existenz dieses vierten Alkalimetalls unzweifelhaft nachzuweisen.

2) Kirchhoff. Pogg. Ann. CIX. 275. — Diese Zeitschr. III. 57 und 317. —

erwähnten theoretisch abgeleiteten Satz die folgenden Versuche angeführt.

Die helle rothe Linie im Spectrum einer Gasflamme, in die eine Perle von Chlorlithium gebracht ist, verwandelt sich in eine schwarze, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen lässt.

Ersetzt man die Perle von Chlorlithium durch eine von Chlornatrium, so zeigt sich im Sonnenspectrum die dunkle Doppellinie D (die mit der hellen Natriumlinie coincidirt) in ungewöhnlicher Deutlichkeit.

In dem Spectrum des Drummond'schen Lichtes tritt die dunkle Doppellinie D auf, wenn man seine Strahlen durch die Flamme von wässerigem Alkohol gehen lässt, in den man Chlornatrium gebracht hat [1]).

Es schien uns nicht ohne Interesse, noch mehr Bestätigungen jenes merkwürdigen theoretischen Satzes zu erhalten. Es ist uns dies durch die Versuche, die nun beschrieben werden sollen, gelungen.

Wir machten einen dicken Platindraht in einer Flamme glühend und brachten ihn durch einen electrischen Strom seinem Schmelzpunkte nahe. Der Draht gab ein glänzendes Spectrum ohne jede

---

1) In der Märznummer des *Phil. Mag.* für 1850 erinnert Stokes daran, dass Foucault schon im Jahre 1849 eine Beobachtung gemacht hat, die der oben erwähnten ähnlich ist. Bei der Untersuchung des electrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen bemerkte dieser (*l'Institut* 1849, pag. 45) dass in dem Spectrum desselben helle Linien am Orte der Doppellinie D des Sonnenspectrums vorhanden sind, und dass der Bogen die dunkle Linie D verstärkt oder erzeugt, wenn man durch ihn die Strahlen der Sonne oder einer der glühenden Kohlenspitzen gehen lässt, und dann zu einem Spectrum auseinanderlegt. Die im Texte erwähnte Beobachtung giebt die Erklärung dieser interessanten, schon vor 11 Jahren von Foucault bemerkten Erscheinung und zeigt, dass dieselbe nicht bedingt ist durch die Eigenschaften des in vieler Hinsicht noch so räthselhaften electrischen Lichtes, sondern herrührt von einer Natriumverbindung, die in der Kohle enthalten war, und durch den Strom in glühendes Gas verwandelt wurde.

Spur von hellen oder dunklen Linien. Wurde zwischen den Draht und den Spalt des Apparates eine Flamme von sehr wässerigem Alkohol gebracht, in dem Kochsalz aufgelöst war, so zeigte sich die dunkle Linie D in grosser Deutlichkeit.

In dem Spectrum eines Platindrahtes, der allein durch eine Flamme glühend gemacht ist, kann man die dunkle Linie D hervorrufen, wenn man vor ihn ein Reagensglas hält, auf dessen Boden man etwas Natriumamalgam gebracht hat, und dieses bis zum Kochen erhitzt. Dieser Versuch ist desshalb wichtig, weil er zeigt, dass weit unter der Glühhitze der Natriumdampf genau an derselben Stelle des Spectrums seine absorbirende Wirkung ausübt, wie bei den höchsten Temperaturen, welche wir hervorzubringen vermögen, und bei derjenigen, die in der Sonnenatmosphäre stattfinden.

Die helleren Linien der Spectren von Ka, Sr, Ca, Ba umzukehren, ist uns gelungen bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlorsauren Salze dieser Metalle mit Milchzucker. Vor dem Spalt des Apparates war eine kleine eiserne Rinne aufgestellt; in diese wurde die Mischung gebracht, volles Sonnenlicht längs der Rinne auf den Spalt geleitet und die Mischung durch einen glühenden Draht seitlich entzündet. Das Beobachtungsfernrohr war mit dem Schnittpunkt seiner schräg gestellten Fäden auf die hellen Linien des Flammenspectrums, deren Umkehrbarkeit geprüft werden sollte, eingestellt; der Beobachter concentrirte seine Aufmerksamkeit darauf, zu beurtheilen, ob im Augenblicke der Verpuffung eine dunkle durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes gehende Linie sich zeigte. Auf diese Weise war es bei richtiger Mischung der abbrennenden Gemenge sehr leicht, die Umkehrbarkeit der Linien Baα und Baβ und der Linie Kaα zu constatiren. Die letzten von diese fällt mit einer der deutlichsten, aber von Fraunhofer nicht bezeichneten, dunkeln Linien des Sonnenspectrums zusammen; diese Linie erscheint im Augenblicke der Verpuffung des Kalisalzes sehr viel deutlicher als sonst. Um auf die beschriebene Weise die Umkehrung der hellen Linien des Strontiumspectrums zu sehen, muss das chlorsaure Strontian auf das sorgfältigste getrocknet sein; eine Spur Feuchtigkeit bewirkt, dass bei der Verpuffung herumziehende Salztheilchen die Flamme erfüllen, die Son-

nenstrahlen dämpfen und das positive Strontiumspectrum zum Vorschein kommen lassen.“

Die Verf. haben sich in dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und diese auch nur in soweit zu untersuchen, als es für die Analyse irdischer Stoffe nöthig ist. Sie behalten sich vor, diesen Untersuchungen die weitere Ausdehnung zu geben, die wünschenswerth ist in Beziehung auf die Analyse irdischer Körper und auf die Analysen der Atmosphären der Gestirne. L.

Ueber die Spannkräfte der Dämpfe organischer Substanzen.

Von V. Regnault.

Compt rend. L. 1063 (11. Juni 1860).

R. hat die Fortsetzung seiner früheren Mittheilungen über die Spannkräfte der Dämpfe angekündigt. Eine vorläufige Mittheilung über die Spannkräfte der Dämpfe organischer Substanzen ist für die Chemiker von besonderem Interesse. Die Untersuchungen der Spannkräfte der Dämpfe organischer Substanzen werden, abgesehen von anderen wichtigen Beziehungen den Siedepunktsgesetzmässigkeiten eine grössere Sicherheit geben, als sie bis jetzt besitzen.

Die Spannkräfte der Dämpfe der in den folgenden Tabellen verzeichneten Substanzen hat Regnault nach zwei verschiedenen Methoden gemessen, die erste dieser Methoden, die statische, besteht darin, dass man den Druck bestimmt, welcher der Spannkraft eines in der Ruhe verharrenden Dampfes, den ein Ueberschuss von Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen ausgibt, das Gleichgewicht hält. Die zweite, die dynamische Methode unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass bei ihrer Anwendung die Temperatur des Dampfes bestimmt wird, welchen eine unter verschiedenem Drucke siedende Flüssigkeit fortwährend ausgiebt. Beide Methoden geben gleiche Resultate wenn:

1) Die Flüssigkeit vollkommen gleichartig ist. Die geringste Verunreinigung durch einen flüchtigen Körper kündigt sich dadurch an, dass sich die beiden nach der einen und der andern dieser Methoden erhaltenen Spannungscurven nicht mehr decken.

2) Wenn die Flüssigkeit keine bedeutende Molecularcohäsion darbietet. Im andern Fall ist das Sieden der Flüssigkeit intermittirend, von heftigem Stossen begleitet und die Bestimmungen nach der dynamischen Methode werden sehr unsicher.

Die meisten durch Druck verdichteten Gase bilden Flüssigkeiten, welche trotz ihrer Beweglichkeit starke Molecularcohäsion besitzen und dem Sieden einen starken Widerstand entgegensetzen.

Von allen Interpolationsmethoden eignete sich die von R. schon früher angewendete Pronysche Formel nach Reihen mit Exponentialgrössen am besten, die Formel hat folgende Gestalt:

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

welcher man die einfache Form

$$\log F = a + b\alpha^t$$

geben kann. Das weitere über diese Formel findet man in Regnault's „Relations des experiences etc.“ S. 588 u. f.

t°	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff	Chloroform
	mm.	mm.	mm.	
— 20	3,34	67,49	43,48	
— 15	4,69	87,89	60,91	
— 10	6,58	113,35	81,01	
— 5	9,21	144,82	104,40	
0	12,83	183,34	131,98	
5	17,73	230,11	164,53	
10	24,30	286,40	203,00	
15	33,02	353,62	248,40	
20	44,48	433,26	301,78	160,47
25	59,35	526,93	364,24	199,40
30	78,49	636,33	436,97	245,91
35	102,87	763,27	521,36	301,13
40	133,64	909,59	616,99	366,20
45	172,14	1077,22	729,72	442,37
50	219,88	1271,12	856,71	530,96
55	278,61	1484,59	1000,87	633,36
60	350,26	1728,52	1163,73	751,01
65	436,99	2002,13	1346,86	885,41
70	541,21	2307,81	1551,84	1038,09
75	665,52	2647,75	1780,28	1210,62
80	812,76	3024,41	2033,77	1404,57
85	985,97	3440,30	2313,90	1621,52
90	1188,43	3898,05	2622,23	1863,12
95	1423,52	4400,55	2960,30	2130,90
100	1694,92	4950,81	3329,54	2426,52
105	2006,34	5552,18	3731,37	2751,23
110	2361,63	6208,37	4167,18	3106,83
115	2764,74	6923,55	4638,14	3494,69
120	3219,68	7702,20	5145,48	3916,17
125	3730,41		5690,08	4372,73
130	4301,04		6273,03	4865,65
135	4935,40		6895,06	5396,23
140	5637,00		7556,88	5965,76
145	6410,62			6575,41
150	7258,73			7226,49
155	8185,02			7920,19
160				8657,72
165				9440,40

Benzin		Chlorkohlenstoff C_2Cl_8		Aethylchlorür (éther chlorhydrique)		Aethylbromür (éther bromhydrique)	
t⁰	mm.	t⁰	mm.	t⁰	mm.	t⁰	mm.
— 25⁰	2,37	0⁰	30,55	— 30⁰	110,24	+ 20⁰	380,30
— 20	4,94	+ 5	40,09	— 25	145,01	25	463,30
— 15	8,62	10	52,08	— 20	187,55	30	559,81
— 10	13,36	15	67,09	— 15	239,60	35	671,31
— 5	19,30	20	85,49	— 10	302,09	40	799,35
0	26,62	25	107,94	— 5	376,72	45	945,56
+ 5	35,60	30	135,12	0	465,18	50	1111,65
10	46,59	35	167,73	+ 5	569,32	55	1299,41
15	60,02	40	206,51	10	691,11	60	1510,69
20	76,34	45	252,31	15	832,56	65	1747,43
25	96,09	50	305,39	20	996,23	70	2011,57
30	119,89	55	367,68	25	1184,17	75	2305,24
35	148,37	60	439,66	30	1398,99	80	2630,45
40	182,27	65	522,26	35	1643,24	85	2989,38
45	222,37	70	616,48	40	1619,58	90	3384,22
50	269,51	75	723,29	45	2230,71	95	3817,11
55	324,61	80	843,70	50	2579,40	100	4290,33
60	388,62	85	978,71	55	2668,43	105	4806,11
65	462,57	90	1129,04	60	3400,54	110	5366,67
70	547,51	95	1296,47	65	3878,52	115	5974,26
75	644,59	100	1481,19	70	4405,03	120	6631,08
80	756,63	105	1684,45	75	4982,72	125	7339,33
85	879,55	110	1907,21	80	5614,11	130	8101,15
90	1019,96	115	2150,47	85	6301,61	135	8918,64
95	1177,10	120	2415,23	90	7047,51	140	9793,86
100	1352,27	125	2702,54	95	7853,92		
105	1546,59	130	3013,49	100	8722,76		
110	1761,29	135	3349,28				
115	1997,48	140	3711,23				
120	2256,26	145	4100,81				
125	2538,66	150	4519,73				
130	2845,36	155	4969,97				
135	3178,18	160	5453,88				
140	3537,05	165	5974,28				
145	3923,00	170	6534,58				
150	4336,70	175	7138,90				
155	4778,69	180	7792,33				
160	5249,43	185	8501,02				
165	5749,26	190	9272,67				
170	6278,40	195	10116,74				
175	6837,04						
180	7425,66						
185	8042,41						

Aethyljodür		Methylalkohol		Aceton	
	mm.	t⁰	mm.	t⁰	mm.
0°	41,95	—20°	6,27	20°	197,89
5	54,14	—15	9,29	25	226,27
10	69,20	—10	13,47	30	281,00
15	87,64	— 5	19,17	35	345,15
20	110,02	0	26,82	40	420,15
25	136,95	+ 5	36,89	45	507,52
30	169,07	10	50,13	50	602,86
35	207,09	15	67,11	55	725,95
40	251,73	20	88,67	60	860,48
45	303,77	25	115,99	65	1014,32
50	364,00	30	149,99	70	1189,38
55	433,21	35	192,01	75	1387,62
60	512,25	40	243,51	80	1611,05
		45	306,13	85	1861,81
		50	381,68	90	2141,66
		55	472,20	95	2452,81
		60	579,93	100	2797,27
		65	707,33	105	3177,00
		70	857,10	110	3593,96
		75	1032,14	115	4050,02
		80	1238,47	120	4546,86
		85	1470,92	125	5086,25
		90	1741,67	130	5669,72
		95	2051,71	135	6298,68
		100	2405,15	140	6974,43
		105	2806,27		
		110	3259,60		
		115	3769,80		
		120	4341,77		
		125	4980,55		
		130	5691,30		
		135	6479,32		
		140	7337,10		
		145	8308,87		
		150	9361,35		

Terpentinöl		Citronenöl		Oxalsäure-Methyläther	
t°	mm.	t°	mm.	t°	mm.
0°	2,07	98,99	69,80	109,41	117,26
10	2,94	115,10	129,09	109,53	117,46
20	4,45	115,40	129,39	125,98	222,67
30	6,87	124,85	178,31	126,06	222,87
40	10,80	125,03	179,01	136,45	320,11
50	16,98	137,00	263,42	145,14	423,37
60	26,46	147,35	357,04	155,70	591,36
70	40,64	155,52	449,23	164,30	761,35
80	61,30	165,08	576,50	164,48	763,48
90	90,61	174,25	748,67	188,92	1589,81
100	131,11	174,16	749,69	192,37	1589,81 [1]
110	185,62	201,60	1439,68	217,16	2958,68
120	257,21	223,30	2328,04	228,95	3875,95
130	348,98	236,65	3213,49	237,16	4849,72
140	464,02	239,70	4374,42	242,86	4867,83
150	605,20			253,53	6203,14
155	686,37				
160	775,09				
165	871,27				
170	975,42				
175	1090,11				
180	1207,92				
185	1336,45				
190	1473,24				
195	1618,26				
200	1771,47				

Citronenöl: Der Siedepunkt des Citronenöls beim gewöhnlichen Atmosphärendruck ward durch den Versuch nicht verändert, dagegen verlor das Oel sein Polarisationsvermögen gänzlich.

Oxalsäure-Methyläther: Bei hohem Druck wird das Sieden des Oxalsäuremethyläthers sehr unregelmässig und verursacht heftiges Stossen.

1) 1598,81?

Des Vergleichs wegen folgt hier eine Uebersicht der Spannkräfte der Dämpfe einiger zu Flüssigkeiten condensirten Gase.

Ammoniak		Schweflige Säure		Schwefelwasserstoff	
t°	mm.	t°	mm.	t°	mm.
—78°,2	157,95	—30°		—78°,2	441,42
—40	528,61	—25	373,79	—30	2808,57
—35	684,19	—20	479,46	—25	3508,02
—30	876,58	—15	607,90	—20	4273,01
—25	1112,12	—10	762,49	—15	5090,18
—20	1397,74	— 5	946,90	—10	5945,00
—15	1740,91	0	1165,06	— 5	6822,74
—10	2149,52	+ 5	1421,14	0	7709,27 [1])
— 5	2632,25	10	1719,55		
0	3162,87	15	2064,90		
+ 5	3854,47	20	2462,05		
10	4612,19	25	2915,97		
15	5479,86	30	3431,80		
20	6467,00	35	4014,78		
25	7581,16	40	4670,23		
30	8832,20	45	5403,52		
35	10144,00	50	6220,01		
40	11776,42	55	7125,02		
		60	8123,80		
		65	9221,40		

J. S.

Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft.

Von P. A. Favre u. Ch. du Quaillard.

Compt. rend. L. 1150 (18. Juni 1860).

F. und Q. haben Untersuchungen über die Wärmemenge angestellt, welche sich beim Vermischen verschiedener Substanzen entbin-

1) Die Tabelle der Spannkräfte der Quecksilberdämpfe folgt im nächsten Heft. D. Red.

det, nach ihrer Ansicht ist das Studium der durch chemische Reactionen erregten Wärme der einzige Weg, um sich Aufschluss über das Wesen und die Stärke der chemischen Verwandtschaft zu verschaffen. Ihre Untersuchungen bezogen sich vorzüglich auf Gemische von Schwefelsäure oder Essigsäure mit Wasser, und von essigsaurem Kali und Jodkalium mit Wasser. Als Resultat ergab sich: Fügt man zu einem Aequivalent Schwefelsäure oder Essigsäure gleiche Bruchtheile eines Aequivalents Wasser, so sind die Zahlen, welche die entbundenen Wärmeeinheiten ausdrücken, sehr ungleich. Vergleicht man diese Reactionen mit denjenigen, welche einen Typen durch Substitution verändern, indem man z. B. auf ein Aequivalent dieser Säuren gleiche Bruchtheile eines Aequivalents Kali wirken lässt, so ist das Resultat ein anderes, man erhält in letzteren Fall für gleiche Qualitäten fast ganz gleiche Zahlen.

Aus diesen Thatsachen scheint hervorzugehen: 1) wird ein neuer Type erzeugt oder ein Type durch Substitution modificirt, so zeigt sich die Verwandtschaft in ihrem wohlbekannten Charakter, sie setzt ganze Aequivalente ins Spiel, und wenn man successive gleiche Bruchtheile eines Aequivalents wirken lässt, so werden die Reactionen durch eine gerade Linie ausgedrückt, 2) es verhält sich anders, wenn der so gebildete oder modificirte Type auf das Wasser reagirt, ohne dass sich ein krystallinisches Produkt bilden kann. Man findet dann nicht mehr die Charaktere, welche man der Verwandtschaft zuschreibt; es ist in diesem Fall das Phänomen der Anziehung vorhanden, aber es ist von einer anderen Art als das vorhergehende. Diese Anziehung zählt die Aequivalente nicht mehr, welche sie in's Spiel setzt, sie scheint auf Massen zu wirken, und ihre Wirkung scheint keine andere Grenze zu haben, als diejenige, wo diese Wirkung der Elasticität des Wasserdampfes oder der schwachen Cohäsion gleich ist, welche die Entfernung zwischen den Molecülen dieser Flüssigkeit erhält, lässt man in der That gleiche Bruchtheile eines Aequivalents wirken, so werden die Reactionen durch eine Curve ausgedrückt.

J. S.

Ueber das Aethylenoxyd.

Von A. Wurtz.

Compt. rend. L. 1193 (25. Juni 1860).

Das Aethylenoxyd verbindet sich direkt mit Säuren und neutralisirt dieselben. Wird es mit conc. Salzsäure gemischt und erhitzt oder das Gemisch sich selbst überlassen, so bildet sich das Chlorhydrin des Glycols (salzsaures Aethylenoxyd).

$$C_2H_4 \,.\, \Theta + HCl = C_2H_4 \,.\, \Theta,\, HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta Cl$$

Aethylenoxyd Salzs. Aethylenoxyd Glycolchlorhydrin

Mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid behandelt, liefert es bei der fraktionirten Destillation verschiedene Produkte, namentlich Essigsäureglycol, woraus sich das Glycol wieder herstellen lässt.

Das Aethylenoxyd ist fähig mit Säuren basische Salze zu bilden.

Bei dem vorhergehenden Versuch bleibt, nachdem das essigsaure Glycol überdestillirt ist, eine beträchtliche Menge einer über 200° siedenden Flüssigkeit zurück. Arbeitet man mit grossen Mengen, so kann man aus dieser Flüssigkeit drei Bestandtheile ausscheiden, welche die Essigsäureverbindungen der Polyäthylenäther sind.

Das erste bei etwa 250° siedende Produkt ist das Essigsäure-Diäthylen, welches sich auf folgende Weise bildet:

$$2(C_2H_4 \,.\, \Theta) + C_4H_6\Theta_3 = C_4H_6\Theta_3,\, 2C_2H_4\Theta = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

mit kaustischem Baryt liefert es den Diäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ (oder den intermediären Aether des Glycols von Lourenço).

Das zweite bei etwa 290° siedende Produkt ist das Essigsäure-Triäthylen

$$3(C_2H_4 \,.\, \Theta) + C_4H_6\Theta_3 = C_4H_6\Theta_3,\, 3C_2H_4\Theta = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Essigsäure-Triäthylen

mit kaustischem Baryt liefert es den Triäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$.

Das dritte über 300° siedende Produkt muss im luftleeren Raum

destillirt werden, es ist eine dicke, vollkommen farblose Flüssigkeit, das Essigsäure-Tetraäthylen,

$$4(\text{Є}_2H_4 . \Theta) + \text{Є}_4H_8\Theta_3 = \left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_4)_4\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_6$$

durch kaustischen Baryt wird es mit Leichtigkeit in Tetraäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$ verwandelt, der eine dicke, vollkommen farblose, neutrale Flüssigkeit darstellt, welche in Wasser löslich ist und erst über 300° siedet.

Bei der Bildung dieser Verbindungen durch Essigsäurehydrat wird Wasser abgeschieden.

Das Aethylenoxyd kann sich mit dem essigsauren Glycol (Essigsäureäthylen) verbinden und Essigsäure Polyäthylenäther bilden

$$\text{Є}_2H_4 . \Theta + \left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_4)\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}(\text{Є}_2H_4)_2\\(\text{Є}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Aethylenoxyd Essigs. Glycol Essigs. Diathylen

diese Reaction lässt sich mit der Ueberführung des neutralen essigsauren Bleis in basisch-essigsaures Blei durch Bleioxyd vergleichen.

Wird das Aethylenoxyd mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium gemischt, so gesteht das Gemisch in Verlauf einiger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur; es ist Magnesia gefällt und salzsaures Glycol gebildet worden. Erhitzt man es mit einer Lösung von Eisenchlorid im Wasserbad, so wird Eisenoxydhydrat gefällt. Unter ähnlichen Umständen fällt es die Thonerde aus dem Alaun, und basisch schwefelsaures Kupfer aus einer Lösung von Kupfervitriol. Die basischen Eigenschaften des Aethylenoxyds sind hierdurch bewiesen, es ist eine organische Base ohne Stickstoff. J. S.

Ueber den Anisalkohol und über zwei daraus sich ableitende sauerstoffhaltige Basen.

Von S. Cannizzaro.

Compt. rend. L. 1100 (11. Juni 1860).

Nachdem C. mit den Arbeiten von Wurtz über das Glycol be-

kannt worden, glaubte er den von ihm und Bertagnini früher untersuchten Anisalkohol als ein Glycol betrachten zu dürfen, dessen Radical $\mathrm{C_8H_8}$ (Cinnamol, Styrol) ist. Zur Stütze dieser Ansicht giebt C. die Gleichung

$$\underset{\text{Styrol}}{\mathrm{C_8H_8}} + 2\mathrm{H\Theta} = \underset{\text{Anisalkohol}}{\mathrm{C_8H_{10}\Theta_2}}.$$

Mit der Untersuchung des Anisalkohols in dieser Richtung beschäftigt, theilt C. vorläufig die Untersuchung zweier daraus abgeleiteten Körper mit, deren Verhalten für die einatomige Natur des Anisalkohols spricht. In beiden Körpern spielt der oxydirte Rest $\mathrm{C_8H_9\Theta}$ die Rolle eines einatomigen Radicals, es ist nämlich:

$$\begin{array}{lll}
\text{Anisalkohol} & \mathrm{C_8\,H_{10}\Theta_2} & = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_9\Theta} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta} \\
\text{Salzsäureanisäther} & \mathrm{C_8\,H_9\,\Theta Cl} & = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_9\Theta} \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} \\
\text{Monoanisamin} & \mathrm{C_8\,H_{11}\Theta N} & = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_9\Theta} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} \\
\text{Bianisamin} & \mathrm{C_{16}H_{19}\Theta_2N} & = \left.\begin{matrix}\mathrm{(C_8H_9\Theta)_2} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}
\end{array}$$

Die fraglichen Körper werden auf folgende Weise dargestellt: man leitet einen Strom Salzsäure durch reinen Anisalkohol, indem man ein zu starkes, aus der Einwirkung der Säure hervorgehendes Erwärmen verhindert. Man erhält so zwei Schichten, wovon die untere wässrige Salzsäure, die obere salzsaurer Anisäther ist. Der letztere wird mit alkoholischer Ammoniaklösung vermischt und das Gemische 24 Stunden sich selbst überlassen, wodurch ein weisser Absatz von Salmiak und einer weissen amorphen Substanz Statt findet, die im Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol wenig und in kaltem noch weniger löslich ist.

Wird die filtrirte alkoholische Lösung eingedampft, so erhält man einen krystallinischen Rückstand, der mit einer öligen Substanz verunreinigt ist, die durch Waschen mit Aether entfernt wird. Die Salzsäureverbindungen der beiden Basen bleiben zurück. Um sie zu trennen wird in kochendem Wasser gelöst und erkalten lassen, wobei das salzsaure Bianisamin in perlmutterglänzenden flachen Säulen kry-

stallisirt. Die Mutterlauge wird durch Abdampfen concentrirt bis sie beim Erkalten keine Krystalle dieses Salzes mehr absetzt, worauf filtrirt und zur Trockne verdampft wird; der Rückstand ist salzsaures Anisamin, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in der Form von weissen Nadeln erhält.

Um die beiden Alkaloide aus ihren Salzen auszuscheiden löst man letztere in möglichst wenig kaltem Wasser, versetzt mit Ammoniak oder einem anderen Alkali und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Das Monoanisamin wird immer in der Form kleiner Nadeln krystallisirt erhalten; das Bianisamin dagegen erscheint zuerst als eine ölige Substanz, welche nach einigen Tagen in platten Säulen anschiesst. Beide sind stark alkalisch, in Alkohol und Aether löslich, Wasser löst das erstere in grösserer Menge als das zweite. Das Monoanisamin schmilzt bei einer Temperatur über 100°, es färbt sich aber dabei und scheint eine partielle Zersetzung zu erleiden. Das Bianisamin schmilzt bei 32° bis 30° und erstarrt bei derselben Temperatur. Wird es einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt es beim Erkalten flüssig und wird erst nach mehreren Stunden wieder fest.

Durch Vermischen siedender alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Monoanisamin erhielt B. die Platinverbindung, deren Analyse der Formel

$$ЄH_{11}ΘN, HCl, PtCl_2$$

entsprach. Durch Vermischen heisser wässriger Lösung von Platinchlorid und salzsaurem Bianisamin entsteht ein öliger Absatz, der nach und nach in gelben Nadeln anschiesst. Man beschleunigt diese Krystallisation dadurch, dass man den öligen Absatz mit der einen kleinen Ueberschuss von Platinchlorid enthaltenden Mutterlauge schwach erwärmt. Die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung:

$$Є_{16}H_{19}Θ_2N, HCl, PtCl_2 + H_2Θ;$$

diese Verbindung verliert ihr Krystallwasser nicht im leeren Raum, wohl aber beim Erwärmen auf 100°. Unter den bis jetzt künstlich

dargestellten Alkaloiden scheinen sich die beiden beschriebenen am meisten den natürlichen zu nähern.

J. S.

Ueber einen neuen mit dem Aldehyd isomeren Körper.

Von A. Bauer.

Compt. rend. LI. 55 (9. Juli 1860).

Unter den Produkten der Einwirkung des Chlorzinks auf Glycol hat Wurtz unter andern einen Körper gefunden, der sich durch einen besonders scharfen und stechenden Geschmack auszeichnet und mit dem Aldehyd isomer ist. B. hat diesen Körper zum Gegenstand einer neuen Untersuchung gemacht. Die nach der Methode von Wurtz erhaltene wässrige Flüssigkeit enthält nur wenig Aldehyd, behandelt man sie indessen mit einigen Stückchen Chlorcalcium, so setzt sich über der wässrigen Flüssigkeit eine ätherische Schicht ab, die abgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wird. Sie geht bei 105°—110° fast gänzlich über. Die Analyse zeigte, dass diese Substanz mit Aldehyd isomer ist; ihre Dampfdichte wurde 2,877 gefunden und führte zur Formel

$$\Theta_4H_8\Theta_2$$

d. i. zur doppelten Formel des Aethylenoxyds und des Aldehyds.

B. erhitzte die Substanz in zwei zugeschmolzenen Kolben mit Eisessig und mit Essigsäureanhydrid einen Monat lang, ohne dass eine Reaction Statt fand, sie steht demnach in keiner direkten Beziehung zum Glycol. Dagegen gelang es B. durch Erhitzen von Aldehyd und Chlorzink im Wasserbad dieselbe Substanz darzustellen; sie leitet sich daher direkt vom Aldehyd und nicht direkt vom Glycol ab. B. nennt sie Acraldehyd (âcre-aldehyde), sie siedet bei 110°, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, und reducirt die ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber augenblicklich, der Geschmack derselben ist äusserst scharf und stechend, der Geruch durchdringend. Das spec. Gewicht bei 0° wurde 1,033 gefunden.

Der ölige Körper, welcher sich zugleich mit dem Acraldehyd bildet, enthält um somehr Kohlenstoff, je höher er siedet, und nähert sich zuletzt in seiner Zusammensetzung einem Kohlenstoff von der Formel n . Θ_2H_2. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Aldehyd durch Wasserverlust nach der Gleichung

$$\Theta_2H_4\Theta = \Theta_2H_2 + H_2\Theta.$$

J. S.

Notiz über Bildung der Alkohole aus den Aldehyden.

Von Dr. R. Fittig.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 66.

Der Verf. erhält aus der breiartigen Masse, welche beim Uebergiessen von Aetzkalk mit Valeraldehyd entsteht, nach längerem Stehen oder nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad durch Destillation aus dem Sandbade Fuselöl und in Rückstand reichliche Mengen von baldriansaurem Kalk. Die Zersetzung ist derjenigen des Bittermandelöls durch Kali analog.

Diese Zersetzungsweise des Valeraldehyds ist aber keine glatte, sie tritt nur nebenbei auf; denn das Destillat enthält in grösster Menge eine zwischen 160° und 165° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ und eine solche von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ zwischen 180° und 185° siedend.

Beide Flüssigkeiten sind leicht beweglich von angenehmem Geruch, sie verbinden sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und geben nur sehr geringe Spuren einer flüchtigen in Wasser löslichen Säure, wenn man sie mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht neben viel PO_2Cl_3 ein ölförmiger Körper, wahrscheinlich von der respectiven Zusammensetzung $C_{14}H_{14}Cl_2$ und $C_{12}H_{12}\ Cl_2$. Die erste Verbindung gleicht im Siedepunkte und allen Eigenschaften dem Oenanthylen-Chlorür.

Der Verf. vermuthet, dass diese beiden Körper Glycoläther sind, die in genauster Beziehung zu dem Aethylenoxyd von Wurtz

stehen. Das Gesetz der Siedepunkte für homologe Reihen scheint hier im umgekehrten Sinne zu herrschen.

Der Verf. verspricht weitere Untersuchungen. E.

Ueber Bijodessigsäure.

Von Perkin und Duppa.

(Q. J. of Chem. Soc. April. 1860).

Die Verfasser haben bereits vor längerer Zeit [1]) nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Jodkalium auf Bromessigsäureäthyläther in alkoholischer Lösung Jodessigsäureäther entsteht. $\left[\begin{matrix}\Theta_2(H_2J)\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\Big]$. — Dieselben haben jetzt gefunden, dass durch eine ganz analoge Reaktion auch der Aether der Bijodessigsäure erhalten werden kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung wendet man zweckmässig einen Aetherextractionsapparat mit continuirlicher Destillation an, wie ihn Payen zur Darstellung von Extracten empfohlen hat. Man bringt 2 Aeq. Jodkalium in das Extractionsrohr, 1 Aeq. des mit seinem 3fachen Volum Alkohol vermischten Bibromessigsäureäthers aber in die untenstehende Flasche und erhält dann vermittelst eines Wasserbades den Inhalt der letzteren so lange im Sieden, bis der beständig überdestillirende Alkohol alles Jodkalium gelöst hat.

Man verbindet die Flasche jetzt mit einem Kühlapparate, und destillirt, bis aller Alkohol abgetrieben ist, was daran erkannt wird, dass die übergehenden Tropfen eine milchige Trübung im Destillat hervorbringen. Man untersucht nun zuvörderst, ob die Umsetzung vollständig stattgefunden hat, indem man aus einem Tropfen des öligen Destillationsrückstands durch Zusatz von Ammoniak das Amid darstellt und dieses mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt. Es müssen sich hierbei reingefärbte Joddämpfe entwickeln; andernfalls ist die Digestion mit Alkohol zu wiederholen. Ist die Reaktion beendigt, so wäscht man den schwereren, öligen Theil des Produkts

---

1) Ann. d. Ch. u. Ph. 112, 125; auch Limpricht Lehrbuch S. 289.

mit Wasser und schüttelt denselben zuletzt zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber.

Der so erhaltene Aether ist eine gelbliche Flüssigkeit von stechendem, brennendem Geschmacke, deren Dampf die Nase und Augen heftig reizt. Er ist fast unlöslich in Wasser.

Die Verfasser haben diese Substanz nicht analysirt, die sogleich anzuführenden Reaktionen setzen es jedoch ausser Zweifel, dass sie nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2(HJ_2)\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ zusammengesetzt ist.

Bijodacetamid entsteht als schwachgelber, schwerlöslicher Körper, wenn eine Lösung von Ammoniak auf den eben beschriebenen Aether einwirkt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $N[\Theta_2(HJ_2)\Theta,H_2]$ wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	berechnet	I.	II.	III.
C	7,72	8,2	8,0	
H	0,96	1,1	1,2	
N	4,52			4,68

Zur Darstellung der Bijodessigsäure wird der Aether derselben durch Aetzkalk zersetzt. Man fügt diesen in Gestalt von Milch in kleinen Portionen zu und schüttelt, bis Geruch und Geschmack des Aethers verschwunden sind. Die erhaltene Mischung wird erst mit kaltem später mit heissem Wasser so lange ausgezogen, bis das Filtrat beim Erhitzen mit saurem Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt, und die so erhaltene Lösung des Kalksalzes wird dann bei sehr gelinder Wärme bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Es ist wesentlich, dass hierbei aller Alkohol verjagt wird, da dieser die spätere Ausfällung der Säure theilweise verhindern und dieselbe auch ein wenig zersetzen würde. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen mit wenig Wasser wieder in Lösung gebracht worden ist, setzt man verdünnte Salzsäure so lange zu, als dieselbe noch eine Trübung hervorbringt. Concentrirte Säure, sowie ein Ueberschuss derselben sind sorgfältig zu vermeiden. Ueberlässt man jetzt die Flüssigkeit der Ruhe, so scheidet sich die Säure bald theils als verworrene Krystallmasse, theils als ein schweres, gelbes Oel ab, welches letztere nach längerer Zeit zu grossen undurchsichtigen Rhomboedern erstarrt.

Die Krystalle werden nach wiederholtem Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers getrocknet.

Die Bijodessigsäure ist eine schön krystallinische, schwefelgelbe Substanz von Anfangs schwachsaurem, später metallischem Geschmack, sie ist wenig löslich in Wasser und selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam flüchtig. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich theilweise, der Rückstand zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle und freiem Jod.

Alle bis jetzt untersuchten Salze der Bijodessigsäure sind schwachgelb gefärbt, und mit Ausnahme der zerfliesslichen Kalium- und Natriumverbindungen, krystallinisch und luftbeständig.

Das Baryumsalz bildet grosse rhomboedrische Krystalle, die ziemlich löslich in Wasser und nach dem Trocknem im Vacuum über Schwefelsäure der Formel; $[\Theta_2(HJ_2)\Theta, Ba]\Theta$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Eine Verbrennung ergab 5,8% C und 0,57 H;
die Rechnung verlangt 6,3% C und 0,26 H.

Das Bleisalz wird dargestellt durch Eingiessen einer Lösung des Natriumsalzes in eine solche von Bleizucker; beide in starker Verdünnung angewandt. Der rasch entstehende krystallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, welches nur wenig davon auflöst. Die Analysen des (wie getrockneten?) Salzes stimmten mit der Formel: $[\Theta_2(HJ_2)\Theta, Pb]\Theta$, sie ergaben nämlich:

	Rechnung	I.	II.	III.	IV.
Θ	5,8	5,7	5,7	5,7	
H	0,26	0,67	0,43	0,51	
Pb	25,0		(Als Sulphat gewogen)		24,5

Das Silbersalz bildet sich als gelber krystallinischer Niederschlag beim Zusatz einer verdünnten Lösung von neutralem Silbernitrat zu einer solchen von bijodessigsaurem Natron. Es ist mit kaltem Wasser zu waschen und im luftleeren Raume zu trocknen. — Beim Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung unter schwacher Explosion in der Art, dass die Hälfte des Jods verflüchtigt wird.

Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich leicht in Jodsilber und Jodglycolsäure.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
Θ	5,7					5,8
H	0,2					0,3
J	60,5			60,0	60,6	
Ag	25,8	25,4	25,8		25,5	

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $[\Theta_2(HJ_2)\Theta, Ag]\Theta$.

Am Schlusse ihrer Abhandlung führen die Verfasser an, dass es ihnen schwer gefallen sei, nach den in den Lehrbüchern gegebenen Methoden Jodbestimmungen zu machen und sie theilen desshalb die von ihnen bei der Zerlegung des Silbersalzes angewandte mit. Die Lösung des Salzes in verdünntem Ammoniak wurde kalt mit Zink digerirt, welches dasselbe vollkommen unter Abscheidung von Silber und Bildung von löslichem Jodmetall zersetzte.

Man filtrirte jetzt, wusch den Rückstand mit ammoniakhaltigem Wasser, und fällte das Jod aus dem mit Salpetersäure angesäuertem Filtrat durch Zusatz von Silberlösung. D.

Ueber die Einwirkung des Fünfachchlorphosphor auf Weinsteinsäure.

Von Perkin und Duppa.

(Q. J. of Chem. Soc. Apr. 1860).

Wird ein Gemisch aus 1 Thl. gepulverter Weinsteinsäure und 5 — 6 Thl. Fünfach-Chlorphosphor gelinde erwärmt, so entwickeln sich Ströme von Salzsäure und es entsteht ein flüssiges Gemisch aus Phosphoroxychlorid und einem schweren chlorhaltigen Oel. Destillirt man das Ganze aus einer Retorte, bis die Temperatur auf 120° gestiegen ist und treibt man alsdann bei dieser Temperatur noch 5—10 Minuten lange trockne Luft durch den Rückstand, so verflüchtigt sich das Phosphoroxychlorid, während das gechlorte Oel zurückbleibt.

Wird dieses in Wasser gegossen, so sinkt es Anfangs zu Boden, nach und nach löst es sich jedoch unter Bildung einer gechlorten Säure auf. Der feuchten Atmosphäre ausgesetzt, erstarrt dasselbe nach 1—2 Tagen zu einer festen weissen Masse.

Die Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und erscheint alsdann dem blossen Auge als weisse, fast amorphe Masse, unter dem Mikroskope als ein Haufwerk durchsichtiger Nadeln. Sie ist in Wasser, wie in Alkohol sehr löslich und schmeckt stark sauer. Sie ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird zweibasisch.

Das neutrale Kalisalz kann durch Neutralisation der Säure mit Carbonat erhalten werden. Es ist leicht löslich und krystallisirbar.

Das saure Kalisalz scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn zu einer Lösung des neutralen Salzes, soviel Säure gesetzt wird, als es schon enthält. Es ist leichter in Wasser löslich als das entsprechende Tartrat. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: KH, $\Theta_4(HCl)\Theta_4$

Gefunden: $\Theta = 25{,}1$; $H = 1{,}1$; $Cl = 18{,}8$; $K = 20{,}4$ ⎫ Procente.
Berechnet: $\Theta = 25{,}4$; $H = 1{,}0$; $Cl = 18{,}8$; $K = 20{,}8$ ⎭

Das Silbersalz entsteht bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung irgend eines der beiden Kalisalze, als weisser Niederschlag. Mit kaltem Wasser gewaschen und im luftleeren Raume über Vitriolöl getrocknet, zeigte das Salz einen der Formel: Ag_2, $\Theta_4(HCl)\Theta_4$ entsprechenden Gehalt an Chlor und Silber.

Gefunden: $Ag = 59{,}5$ und $59{,}2$; $Cl = 9{,}7$ ⎫ %
Rechnung: $Ag = 59{,}2$ $Cl = 9{,}7$ ⎭

Das Bleisalz ist krystallinisch, in Wasser schwer löslich.

Aus den mitgetheilten analytischen Resultaten geht hervor, dass der freien Säure die Formel $\left.\begin{matrix}[\Theta_4(HCl)\Theta_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ zukommt. Die Formel des Chlorids, aus welchem sie entstanden ist, scheint: $\Theta_4(HCl)\Theta_2 + Cl_2$ zu sein.

Die Einwirkung des Pphosphorpentachlorids auf Weinsteinsäure erklären die Verfasser durch folgende Gleichungen:

1) $\Theta_4H_6\Theta_6 + PCl_5 = \Theta_4H_4\Theta_5 + PCl_3\Theta + 2HCl$
Weinsäure Weinsäureanhydrit

2) $\Theta_4H_4\Theta_5 + 3PCl_5 = (\Theta_4(HCl)\Theta_2, Cl_2) + 2PCl_3\Theta + 3HCl.$
Neues Chlorid.

Ihrer Zusammensetzung nach kann die neue Säure als eine Fumar- oder Maleinsäure angesehen werden, in der 1 Atom H durch

1 Cl ersetzt ist. Die Verfasser gedenken, das Chloratom wieder durch Wasserstoff zu substituiren und dadurch die interessante Frage ins Reine zu bringen, ob wir es hier mit einer Chlorfumarsäure, einer Chlormaleinsäure oder einer mit beiden isomeren Substanz zu thun haben. Einstweilen schlagen sie den Namen: Chlormaleinsäure vor.

D.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrophenylen-Diamin.

Von A. W. Hofmann.

(Q. J. chem. Soc. Apr. 1860).

Gottlieb hat gezeigt, dass Dinitro-Phenylamin durch kochendes Schwefelammonium in eine, in carmoisinrothen Nadeln krystallisirende Basis verwandelt wird. Man hat diesen Körper seither Nitrazophenylamin genannt; der Verf. hat denselben jedoch neuerdings einer Untersuchung unterworfen, in Folge deren er sich für berechtigt hält, ihn als Nitrophenylen-Diamin anzusprechen.

Das Material zu seiner Arbeit erhielt der Verfasser von R. Hall, welcher dasselbe theils nach Gottliebs Methode aus Phenyl-Citraconimid (Citraconanil), theils in ganz analoger Weise aus Succinanil dargestellt hatte.

Unter Phenylen versteht der Verfasser ein noch hypothetisches 2atomiges Radical, welches zu Phenyl in derselben Beziehung steht, wie das Aethylen zum Aethyl.

$$\Theta_2H_5 - H = \Theta_2H_4 \text{ Aethylen}$$
$$\Theta_6H_5 - H = \Theta_6H_4 \text{ Phenylen.}$$

Ebenso, wie dem Aethylamin ein Phenylamin entspricht, so muss auch ein dem Aethylendiamin analoges Phenylendiamin existiren. Wird in dem Radikal des letzteren 1 Atom H durch $N\Theta_2$ ersetzt, so entsteht Gottliebs carmoisinrothe Basis.

$$\text{Aethylamin: } \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N; \quad \text{Aethylendiamin: } \left.\begin{matrix}\Theta_2''H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

$$\underset{(a)}{\text{Phenylamin:}} \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N; \quad \underset{(b)}{\text{Phenylendiamin:}} \left.\begin{matrix}\Theta_6''H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Nitrophenylen-}\\ \text{(c) Diamin}\end{matrix}\right\}: \left.\begin{matrix}\Theta_6(H_3, \overset{\prime\prime}{N}\Theta_2)\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Als die mit b bezeichnete Basis könnte möglicher Weise das Azophenylamin Zinin's angesehen werden, das Endprodukt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Dinitrobenzol. Diese Substanz zeigt in der That die von der Formel (b) verlangte Zusammensetzung; man überredet sich indessen nur schwer dazu, dem sowohl charakterisirten Aethylendiamin einen Körper gegenüberzustellen, der bald als braune Flocken, bald als ein gelbes, sich an der Luft grün färbendes Harz erscheint.

Um nun zu untersuchen, inwiefern die für Gottliebs rothe Basis gegebene Formel (c) eine berechtigte ist, hätte der wohlbekannte Process der Aethylirung in Anwendung kommen können. Der Verf. zog es vor, die schöne Methode zu versuchen, vermittelst welcher es Griess gelungen ist, in so vielen Ammoniakderivaten H_3 durch N zu substituiren. Die vorausgesehene Reaktion trat in der That ein.

Wenn man einen Strom salpetriger Säure in eine mässig concentrirte Lösung des Nitrats der Basis einleitet, so erhitzt sich die Flüssigkeit und nach dem Erkalten setzen sich glänzende weisse Nadeln ab, deren Reinigung durch Krystallisation keine Schwierigkeit darbietet, da ihre Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser sehr verschieden ist. Beim Trocknen, besonders im Wasserbad, werden die ursprünglich weissen Krystalle gelblich. Sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether. Der neue Körper besitzt eine deutlich saure Reaktion, er löst sich bei gelinder Wärme in Kali und Ammoniak, ohne indessen diese Basen zu neutralisiren; er löst sich auch in kohlensauren Alkalien, ohne jedoch Kohlensäure auszutreiben. Die neue Säure schmilzt bei $+ 211^0$ C und sublimirt unter theilweiser Zersetzung bei einer etwas höheren Temperatur. Die Analyse führte zu der Formel: $\Theta_6H_4N_4\Theta_2$; in Procenten wurde:

Gefunden: $\Theta = 43,9$; $H = 2,6$; $N = 34,3$ (als Gas gemessen)
Berechnet: $\Theta = 43,9$; $H = 2,4$; $N = 34,1$.

Das Silbersalz wurde als weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Vermischen der gesättigten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat. Im Vacuum kann das Salz unzersetzt ge-

trocknet werden; bei 100° färbt es sich etwas; bei gelindem Erhitzen auf Platinblech verpufft es. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $\Theta_6(H_3Ag)\ N_4\Theta_2$; procentische Zusammensetzung:
Gefunden: $\Theta = 26,3$; $H = 1,3$; $Ag = 39,7$ (als Chlorid bestimmt).
Berechnet: $\Theta = 26,6$; $H = 1,1$; $Ag = 39,8$.

Das Kaliumsalz wurde in ziemlich gut ausgebildeten flachen Prismen erhalten durch Sättigung einer mässig concentrirten kochenden Kalilauge mit der Säure. Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber schwer löslich in Kalilauge; die wässrige Lösung derselben wird desshalb durch Kali gefällt. Das Salz zeigte selbst nach 4 oder 5maligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine deutlich alkalische Reaktion.

In der bei 100° getrockneten Substanz wurden 19,1% Kalium gefunden. Die Formel: $\Theta_6(H_3K)N_4\Theta_2$ verlangt 19,3%. Die angeführten Analysen zeigen, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Nitrophenylendiamin, 3 Atom Wasserstoff in dieser Verbindung ersetzt werden durch 1 Atom Stickstoff.

$$\underset{\text{Nitrophenylen-Diamin,}}{\Theta_6H_7N_3\Theta_2} + HN\Theta_2 = 2H_2\Theta + \underset{\text{Neue Säure.}}{\Theta_6\,(H_4\overset{\prime\prime\prime}{N})\,N_3\Theta_2}$$

Die Versuche des Verfassers beweisen also, dass in der hochrothen Basis 4, ausserhalb des Radikals befindliche Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzbar sind. Es wird dies noch klarer beim Anblick des folgenden Schemas:

$$\text{Nitrophenylendiamin:}\quad N_2\left\{\begin{matrix}\Theta_6(\overset{\prime\prime}{H_3},\ N\Theta_2)\\ H_4\end{matrix}\right.$$

$$\text{Neue Säure:}\quad N_2\left\{\begin{matrix}\Theta_6(\overset{\prime\prime}{H_3},\ N\Theta_2)\\ H,\ N^{\prime\prime\prime}\end{matrix}\right.$$

$$\text{Silbersalz:}\quad N_2\left\{\begin{matrix}\Theta_6(\overset{\prime\prime}{H_3},\ N\Theta_2).\\ Ag,\ N^{\prime\prime\prime}\end{matrix}\right.$$

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit der neuen Säure; selbst in der Hitze wird sie weder von wässriger Salzsäure, noch von Kalilauge angegriffen. Selbst salpetrige Säure wirkt nicht weiter auf sie ein. Die letztere hätte möglicher Weise einen zweiatomigen Alkohol erzeugen können:

$$\left.\begin{matrix}[\Theta_6(H_3, N\Theta_2)]'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2 + 2N\Theta_2H = \left.\begin{matrix}[C_6(H_3, N\Theta_2)]'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \Theta_2 \begin{matrix}+ 2H_2\Theta \\ + 4N\end{matrix}$$

Das Nitrophenylen-Diamin ist, wie Gottlieb bewiesen hat, einsäurig.

Auch dem Verfasser gelang es nicht, Salze mit 2 Atomen Säure hervorzubringen.

Die aus einer Lösung der Basis in heisser concentrirter Salzsäure beim Erkalten sich absetzenden Krystalle wurden mit derselben Säure gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet. Sie ergaben bei der Analyse einen der Formel:

$HCl + N_2 \left\{\begin{matrix}\Theta_6(H_3, N\Theta_2)'' \\ H_4\end{matrix}\right.$ entsprechenden Chlorgehalt, d. h. 18,7% (statt 18,7).

Beim Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes wurde ein in herrlichen braunrothen Prismen krystallisirendes Doppelsalz erhalten. Im Vacuum getrocknet hinterliess dasselbe beim Glühen 27,2% Platin. Die Formel:

$\left.\begin{matrix}[\Theta_6(H_3, N\Theta_2)]'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2, HCl, PtCl_2$ verlangt: 27,5% Pt.

Dass das Nitrophenyl-Diamin, obgleich von 2 Molekül Ammoniak abstammend, doch nur ein Atom Säure sättigt, erklärt sich nach dem Verfasser leicht aus der Substitution, welche innerhalb des Radicals stattgefunden hat. Analoge Fälle lassen sich leicht aufsuchen. Der Verfasser hat z. B. schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass der basische Charkter des Phenylamins selbst in dem Maasse abnimmt, als innerhalb des Radicals Wasserstoffatome durch Cl oder $N\Theta_2$ ersetzt werden. Das noch zu entdeckende wahre Phenylen-Diamin würde ohne Zweifel 2 säurig sein, gleich den Aethylen-Diaminen. Die Gruppe der 2säurigen Diamine hat selbst in der Naphtalinreihe ihre Vertreter:

Naphtylamin: $N\left\{\begin{matrix}\Theta_{10}H_7 \\ H_2\end{matrix}\right.$ ist 1säurig.

Naphtylen-Diamin: $N_2\left\{\begin{matrix}\Theta_{10}''H_6 \\ H_4\end{matrix}\right.$ ist 2säurig.

Unter Naphtylen-Diamin versteht der Verfasser das Endproduct der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitronaphtalin, welches

von Zinin erhalten, und früher Seminaphtalidam genannt wurde. Diese Substanz verbindet sich nach Zinin in der That mit 2 Molekülen Salzsäure. D.

Ueber die Natur der Allophansäure.

Von A. Baeyer.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 156.

Der Verf. hat das Verhalten der Cyansäure zu den mehrsäurigen Alkoholen Glycol und Glycerin studirt. Er fand, dass sich immer 2 Molecüle Cyansäure mit 1 Molecül Alkohol verreinigen, gleichgültig, ob dieser ein-, zwei- oder dreisäurig ist:

$2(C_2NHO_2) + C_4H_6O_2 = C_8H_8O_6N_2$ allophansaures Aethyl.

$2(C_2NHO_2) + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_8N_2$ allophansaures Glycol.

$2(C_2NHO_2) + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}O_{10}N_2$ allophansaures Glycerin.

Der Verf. stellt sich vor, dass ebenso wie sich 3 Molecüle Cyansäure zu 1 Molecül Cyanursäure vereinigen, sich auch 2 Molecüle Cyansäure mit 1 Molecül Alkohol zu einem Ganzen dem entsprechenden allophansauren Aether verbinden können; denn wie sich die Cyanursäure beim Erhitzen wieder in Cyansäure spaltet, so zerfällt auch die Aethylverbindung in die Bestandtheile, aus denen sie zusammengesetzt wurde.

Eine Verbindung der Cyansäure mit Eugensäure:

$$2(C_2HNO_2) + C_{20}H_{12}O_4 = C_{24}H_{14}O_8N_2,$$

welche der Verf. dargestellt hat, zeigte dasselbe Verhalten.

Der Verf. fügt noch hinzu, dass die besprochenen Verbindungen noch von einer anderen Seite einiges Interesse haben, indem die Allophanate mit grösster Leichtigkeit krystallisiren und deshalb Körper, die, wie das Glycerin, wenig Neigung haben, krystallisirte Verbindungen zu bilden, leicht in eine zur sicheren Untersuchung geeignete Form gebracht werden können.

Die zur Einwirkung dienende Cyansäure stellt der Verf. nicht in einer Retorte, sondern in einem rechtwinkelig gebogenen Verbrennungsrohr dar, welches in einem Verbrennungsofen so angebracht ist, dass man das Knie noch erhitzen kann. Fängt man an diesem an zu

erhitzen, so erleidet man viel weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, als wenn man eine Retorte anwendet, vorzüglich wenn man falls es der Versuch gestattet, einem langsamen Strom Kohlensäure über die Cyanursäure streichen lässt. E.

Ueber die inwirkung des Jods auf Cyankalium.

Von Langlois.

Compt. rend. LI. 29. (2. Juli 1860).

Lässt man Jod auf eine Lösung von Cyankalium in 2 Th. Wasser wirken, so erhält man fast augenblicklich farblose, prismatische Nadeln von Jodkalium-Jodcyan nach der Gleichung

$$KCy + 2J = KJ, CyJ.$$

Die Krystalle zersetzen sich mit solcher Leichtigkeit, dass sie kaum zu reinigen sind. Wasser entzieht ihnen im Verhältniss mehr Jodkalium als Jodcyan, so dass es zuletzt nur Jodcyan hinterlässt. Aether wirkt umgekehrt. — An der Luft verlieren die Krystalle Jodcyan und verwandeln sich in Würfel. Man kann diese Veränderung fast mit dem Auge verfolgen, wenn man die Krystalle auf eine Glasplatte bringt ohne sie zu bedecken.

Die auf Filtrirpapier getrockneten Krystalle schmelzen schon bei 90° and verlieren Jodcyan. Ueber 130° verlieren sie Jod. Der Rückstand von Jodcyan ist mit einer schwarzen Substanz vermischt, welche das Ansehen von Paracyan besitzt und beim Erhitzen an der Luft verschwindet. In Wasser, Alkohol und Aether sind die Krystalle löslich. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung setzen sich Krystalle ab, welche mehr Jodcyan enthalten als die vorhergehenden, bei 95° verlieren diese wie die vorhergehenden Jodcyan, zwischen 120°—130° fast plötzlich. Sie besitzen einen stechenden Geschmack; ihre Lösung mit einem Tropfen schwefliger Säure versetzt bläut die Stärke, fällt salpetersaures Silber gelblich weiss, Bleisalze gelb und Quecksilberchloridlösung roth. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt damit einen schwarzen Niederschlag, dessen Natur noch zu untersuchen ist. Die Analyse dieser Krystalle führte zur Formel:

$$KJ, 4CyJ, 4H_2\Theta.$$

J. S.

Vorläufige Notiz über einige Derivate der Schleimsäure und Pyroschleimsäure.

Von Dr. Schwanert.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 63.

Die Vermuthung Gerhardt's, dass das Furfurol der Aldehyd der Pyroschleimsäure sei, hat sich bestätigt. Es ist Prof. Schulz in Rostock gelungen, durch Behandlung des Furfurols mit Silberoxyd pyroschleimsaures Silber darzustellen. Derselbe hat dem Verf. seine Präparate und die weitere Verfolgung der Sache überlassen.

Der Verf. fand, dass frisch bereitetes Furfurol sich sehr leicht in concentrirten Lösungen saurer schwefligsaurer Alkalien auflöste und beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle der gesuchten Verbindung liefert. Das Furfurol zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Salicylaldehyd.

Weiter hat der Verf. Untersuchungen angestellt über den bei der trocknen Destillation des schleimsauren Ammoniums entstehenden Körper, der von Malaguti Bipyromucamid genannt wurde.

Wenn man die Pyroschleimsäure als zweibasisch betrachtet, so kann dieser Körper als das Amid dieser Säure angesehen werden:

$$\left.\begin{matrix} \Theta_5H_2\Theta \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Der Verf. schlägt dafür den Namen Carbopyrrolamid vor.

Der Körper entsteht wie Malaguti schon gezeigt hat, durch trockne Destillation des schleimsauren nicht aber des pyroschleimsauren Ammoniums.

Erhitzt man ihn mit Barytwasser in zugeschmolzener Röhre auf 100°, so zerlegt er sich in Ammoniak und Carbopyrrolsäure:

Carbopyrrolamid *Carbopyrrolsäure*

$$\Theta_5H_6N_2\Theta + H_2\Theta = NH_3 + \Theta_5H_5N\Theta_2.$$

Wird der Inhalt der Röhre bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet, so setzt sich carbopyrrolsaures Baryum (Θ_5H_4 Ba $N\Theta_2$) in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die concentrirte wässerige Lösung derselben mit Salzsäure vermischt, lässt krystallinische Carbopyrrolsäure $\Theta_5H_5N\Theta_2$ niederfallen.

Beim Erhitzen der gelösten Säure auf 60° oder beim Kochen des Baryumsalzes mit Salzsäure entwickelt sich genau 1 Mol. Kohlensäure und es scheidet sich die braune flockige Substanz ab, welche Anderson [1]) Pyrrolroth nennt.

$$\underset{\textit{Carbopyrrolsäure}}{\Theta_5H_5N\Theta_2} = \Theta\Theta_2 + \underset{\textit{Pyrrol}}{\Theta_4H_5N}$$

eine Zersetzung, welche analog ist der von Anthranilsäure und Leucin bei trockner Destillation. E.

Ueber einige Producte der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform.

Von Prof. Dr. A. Buttlerow in Kasan.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 204.

Der Verf. hat die sich bei dieser Einwirkung neben dem Jodmethylen bildende ölförmige saure Flüssigkeit näher untersucht und gefunden, dass sie aus zwei Säuren besteht, aus Acrylsäure und einer Säure, welcher die Formel $\Theta_5H_{10}\Theta_3$ nach seinen Analysen zukommt.

Der Verf. giebt ihr den Namen Valerolactinsäure, weil sie ihrer Zusammensetzung nach in die Milchsäurereihe gehört und sich zunächst der von Wurtz dargestellten Butylactinsäure anreiht. Sie stellt eine farblose etwas dickliche Flüssigkeit dar, zeigt einen rein sauren Geschmack und einen eigenthümlichen, an verdünnte Essigsäure und die Blätter von *Pelargonium zonale* erinnernden Geruch. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Zusatz von schwefelsaurem Natrium oder Chlorcalcium ölförmig abgeschieden. In einer Kältemischung wird sie dickflüssiger ohne zu erstarren. Bei der Destillation nimmt sie nach und nach eine braune Farbe an und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand. Sie hat also keinen constanten Siedepunkt, sie treibt Kohlensäure aus und bildet in Wasser meist sehr leicht lösliche Salze, von denen das Kalksalz beim langsamen Abdampfen der wäss-

---

1) Ann. Ch. Pharm. CV. 357.

rigen Lösung farblose, prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle bildet.

In Bezug auf die Consistenz der Säure bemerkt der Verf., dass sie eigentlich zur Glycol- und Milchsäure nicht passe. Man könnte übrigens dagegen anführen, dass Strecker die diesen beiden Säuren homologe Leucinsäure als eine ölförmige Flüssigkeit beschreibt. (Ich muss darauf aufmerksam machen, dass Strecker in seinem Lehrbuch der organischen Chemie III. Auflage, P. 200 sagt, die Leucinsäure krystallisire in farblosen Nadeln und sei in Wasser schwer in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Im Augenblick mit der Untersuchung der Leucinsäure beschäftigt muss ich gestehen, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, dieselbe in anderer Form als in der einer öligen Flüssigkeit zu gewinnen, welche sich in wenig Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit vertheilt, durch viel Wasser aber zum grossen Theil ölig abgeschieden wird). E.

Ueber die Einwirkung des Jodäthyls auf Benzidin.

Von Dr. A. Borodin.

(Eingesandt am 3. August).

Jodäthyl reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzidin in weingeistiger Lösung, nur geht die Reaction ausserordentlich langsam vor sich. Wird aber ein Gemisch von gepulvertem Benzidin mit Jodäthyl in einem hermetisch geschlossenen Gefässe einer Temperatur von 70°—80° ausgesetzt, so erstarrt das Ganze im Verlaufe einiger Stunden zu einer gelblichen Salzmasse.

Man entfernt das etwa überschüssig gebliebene Jodäthyl durch Erwärmen des Productes auf 30°—60°. Die Salzmasse wird nun mit kaltem Wasser, in welchem sie sich leicht löst, behandelt. Gewöhnlich bleibt etwas unzersetztes Benzidin zurück, welches durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Das auf dem Filter zurückbleibende Benzidin wird noch mit etwas kaltem Wasser abgespült und das Waschwasser zu dem Filtrate zugegossen. Die so erhaltene Lösung ist schwach gelblich, vollkommen neutral und besitzt

einen eigenthümlichen salzigen Geschmack. Die Flüssigkeit wird mit einer kalten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt, so lange sich noch ein weisser Niederschlag bildet, oder in geringem Ueberschusse. Der von dem Niederschlag abfiltrirten, in der Regel farblosen Flüssigkeit wird so lange Ammoniak zugesetzt, als noch eine Ausscheidung von weissen oder schwach röthlichen Flocken stattfindet, die zu einer weichen klebrigen, harzartigen, den Wänden des Gefässes anhaftenden Masse zusammenbacken. Diese Masse erstarrt allmählich zu einem festen, brüchigen, geruch- und geschmacklosen Harze. War die ursprüngliche Lösung sehr verdünnt, so ist das durch Ammoniak ausgeschiedene Produkt pulverförmig. Der auf diese Weise erhaltene Körper wird mit etwas heissem Alkohol von 75%—80% gelöst. Ist die Menge des Lösungsmittels nicht hinreichend um alles aufzulösen, so schmilzt der ungelöste Theil, unter dem Alkohol zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder erstarrt.

Die alkoholische Lösung trübt sich beim Erkalten (wobei sich zuweilen auch etwas Harz ausscheidet), wird aber bald klar, indem der Körper in Krystallen anschiesst. Die Krystalle sind in der Regel farblos oder haben nur einen Stich in's Violette. Zwischen Fliespapier ausgepresst und aus starkem Alkohol umkrystallisirt, liefern sie das reine Product, welches ein äthylirtes Benzidin ist.

Die so erhaltene Base krystallisirt aus verdünnten Lösungen in breiten, flachen, mit gezähntem Rande versehenen Nadeln, aus concentrirten Lösungen gewöhnlich in langen rhombischen Tafeln. Die Krystalle sind geruch- und geschmacklos, sehr zart und lassen sich leicht zu Pulver zerreiben. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich und bläuen das rothe Lakmuspapier nicht. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt zwischen 86° und 87°, die geschmolzene ölartige Base erstarrt bei ungefähr 82°=85° zu einer krystallinischen Masse. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, färbt sie sich braun, kommt endlich ins Sieden, wobei sie sich vollständig zersetzt. Die reine und trockene Base ist luftbeständig. Die geringste Menge von Cl, Br, J, oder NO_4 in der Luft ist hinreichend, um den mit der alkoholischen Lösung des Körpers benetzten Gegenständen eine blaugrüne Farbe zu ertheilen; NO_4 in etwas grösserer Menge erzeugt dagegen eine rothe Färbung.

Die Darstellung des Körpers ist ziemlich delicat, und man muss sich besonders hüten, das Gemisch des Jodäthyls mit Benzidin zu überhitzen. Auch müssen die beiden Körper stets trocken und rein angewendet werden. Wenn diese Vorsichtsmassregeln nicht beachtet werden, so bekommt man gewöhnlich harzartige Produkte, die das Reinigen der Base unmöglich machen.

Das *schwefelsaure Salz* wird erhalten durch direktes Sättigen sehr verdünnter Schwefelsäure mit der Base, von der man einen geringen Ueberschuss zusetzt.

Beim Abdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure bleibt eine gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse zurück, ihre Lösungen besitzen eine saure Reaction und einen zugleich sauren und salzigen Geschmack.

Das *jodwasserstoffsaure Salz* bildet farblose, breite vierseitige Tafeln, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und zersetzt sich an der Luft.

Die Salze der *Chlorwasserstoffsäure* und der *Essigsäure* sind gleichfalls sehr löslich.

Der obenerwähnte durch schwefelsaures Natron erzeugte weisse Niederschlag erwies sich als schwefelsaures Benzidin: im Wasser durch Ammoniak zersetzt gab er eine dem Benzidin in allen Beziehungen vollkommen gleiche Base, die bei der Elementaranalyse 78,63% C. und 6,88% H. gab. (Die Formel des Benzidins $C_{12}H_{12}N_2$ fordert 78,26% C. und 6,52% H.). Der Schwefelgehalt des Niederschlags entspricht dem des schwefelsauren Benzidins $C_{12}H_{12}N_2$, SH_2O_4:

gefunden	berechnet
34,52% S.	34,75% S.

Die Elementaranalyse des äthylirten Productes ergab 80,59%—80,77% C. 9,35%—9,60% H. und 9,73% N.

Die Formel $C_{12}H_9(C_2H_5)_3N_2$ verlangt 80,60% C., 8,95% H. und 10,45% N.

Die Formel $C_{12}H_8(C_2H_5)_4N_2$: 81,08% C. — 9,46% H. und 9,46% N.

Im ersten Falle würde die Reaction durch die Gleichung:

$$3(C_{12}H_{12}N_2) + 6JC_2H_5 = C_{12}H_{12}N_2, J_2H_2 + 2(C_{12}H_9(C_2H_5)_3N_2, J_2H_2)$$

ausgedrückt.

Im letzten Falle durch die Gleichung:

$$2(\Theta_{12}H_{12}N_2) + 4(J\Theta_2H_5) = \Theta_{12}H_{12}N_2, J_2H_2 + \Theta_{12}H_8(\Theta_2H_5)_4N_2, J_2H_2.$$

Heidelberg, 3. August 1860.

Ueber das Acrolein.

Von Hans Hübner und Anton Geuther.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 35.

1) *Darstellung.* Die Verf. haben das Ann. Ch. Pharm. CXII. 2 angegebene Verfahren zur Bereitung des Acroleins dahin vereinfacht, dass sie den Sandzusatz weglassen und jetzt in einem Kolben von 6 bis 8 Zoll Durchmesser 200 grm. käufliches Glycerin mit 400 grm. saurem schwefelsauren Kali erhitzen.

Der Verlauf der Destillation lässt sich in zwei Stadien zerlegen. Anfangs destillirt, wenn das saure Kaliumsulfat in dem Glycerin gelöst ist, fast nur Wasser mit sehr wenig Acrolein über.

Mit zunehmender Concentration schäumt die Flüssigkeit stark bis zu einem Punkt, wo bei gleichbleibendem Feuer die Flüssigkeit zu ruhigem Kochen kommt. Von jetzt an geht nur wenig Wasser, aber viel Acrolein über, zugleich bräunt sich die Masse etwas. Bei verstärktem Feuer tritt abermals Schäumen ein. Mit dem Festwerden der Masse ist die Destillation beendet.

Die Ausbeute an Acrolein beträgt gewöhnlich 25 bis 28 Proc. von dem Glycerin.

2) *Siedepunkt.* Redtenbacher [1]) fand den Siedepunkt des Acrolein's bei 52°, die Verf. bei 52°,4 C.

3) *Acrolein gegen Phosphorsuperchlorid.* Lässt man in eine geräumige Retorte zu 3 Th. Phosphorchlorid nach und nach 1 Theil Acrolein durch ein bis auf den Boden gehendes Trichterrohr ein fliessen, so tritt heftige Reaction ein, wesshalb für gute Abkühlung ge-

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII. 121.

sorgt werden muss. Man kann die Einwirkung auch mässigen, indem man das PCl_5 mit einer Schichte PO_2Cl_3 bedeckt. Die Producte sind hauptsächlich PO_2Cl_3 und eine ölförmige Flüssigkeit von der Formel $C_6H_4Cl_2$. Ausserdem bildet sich noch ein andrer ölförmiger Körper in wechselnder Menge als Nebenproduct. Salzsäure tritt nicht auf.

Das von den übrigen Producten getrennte Acroleinchlorür $C_6H_4Cl_2$ ist eine farblose bei 84°,4 (corrigirt) siedende in Wasser ölig untersinkende und darin fast unlösliche Flüssigkeit von einem ätherisch süsslichen dem Chloroform völlig ähnlichen Geruch und Geschmack. Spec. Gew. 1,17 bei 24°,5 C.

Mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, bildet es Salmiak und Acroleinammoniak. Mit saurem schwefligsauren Natron bildet es keine Verbindung.

Die Analyse ergab:	C_6	—	H_4	—	Cl_2
gefunden	32,4	—	4,0	—	63,9
berechnet	32,5	—	3,6	—	63,9.

Acroleinchlorür und Kali. Wird $C_6H_4Cl_2$ mit überschüssigem weingeistigen Kali in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden im Wasserbad erhitzt, so scheidet sich ClH ab und man bemerkt beim öffnen der Röhre einen besonderen lauchartigen Geruch. Die Röhre wurde zuerst mit einem leeren Gefäss, das in Wasser von 60° stand, verbunden, dann mit einem langen U förmigen ClCa rohr, welches mit Wasser von 30° umgeben war; die aus diesem austretenden Dämpfe wurden in ein mit Kochsalz und Eis gekühltes Gefäss geleitet. Aus dem im Wasserbad erhitzten Rohr wurde in dem gekühlten Gefäss wenig einer leicht flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Rectificirt, wurde eine Chlorbestimmung gemacht, welche 46,8 Proc. Cl. ergab. Die Formel C_6H_3Cl verlangt 47,6 Proc.

Die im ClCa rohr zurückgebliebene Flüssigkeit wurde abdestillirt mit der im ersten Gefäss befindlichen Flüssigkeit vermischt, mit Wasser gewaschen, das ölförmige Product mit ClCa getrocknet, destillirt und analysirt.

4) *Acrolein und Ammoniak.* Das Acrolein verbindet sich mit dem Ammoniak wie schon Redtenbacher [1]) beobachtete. Zur

1) Ann. Chem. Pharm. XLVII. 122.

Darstellung des Acroleinammoniaks löst man das Acrolein in dem gleichen Volum absoluten Alkohols oder Aethers, kühlt die Lösung ab und setzt allmälig mit Ammoniak gesättigten absoluten Alkohol zu. Auf Zusatz von Aether wird die Verbindung abgeschieden. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Verdunstenlassen in mässiger Wärme noch mehr Substanz als bräunliche harzartige Masse aus.

Das durch Aether abgeschiedene Acroleinammoniak ist weiss oder gelblich, vollkommen amorph, geronnenem Eiweiss ähnlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet wird er braunroth, durchscheinend und sehr hart.

Frisch gefällt löst es sich in kaltem Wasser und in warmen Weingeist allmälig auf; heisses Wasser löst es weniger leicht. In Säuren ist es sehr leicht löslich und durch kohlensaure und ätzende Alkalien fällbar.

Entschiedener noch giebt sich die basische Natur zu erkennen in der Bildung eines Platindoppelsalzes und einer unlöslichen Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid.

Zur Analyse wurde das Acroleinammoniak über Schwefelsäure getrocknet, weil bei 100° eine Zersetzung eintritt.

	I.	II.	I.	II.	
Die gefundenen Proc. Zahlen:	C = 60,2	— 60,7.	H = 8,2	— 9,4.	N = 10,2

führen zu der Formel $C_{12}H_{10}NO_3$.

Zur Vergleichung stellen die Verf. die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Essigsäure-, Benzoësäurealdehyd und Acrolein zusammen.

$$C_4H_4O_2 + NH_3 = C_4H_4O_2NH_3$$
$$2C_6H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_{10}NO_3 + HO$$
$$3C_{14}H_6O_2 + 2NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6HO.$$

5) *Acrolein und Essigsäureanhydrid.* Wie andere Aldehyde, so verbindet sich auch das Acrolein mit Essigsäureanhydrid. Zur Darstellung verfährt man wie Geuther [1]) früher mitgetheilt hat.

6) *Acrolein mit saurem schwefligsaurem Natron.* Schüttelt man Acrolein mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, so verschwindet der Acroleingeruch. Wenn von ersterem genü-

1) Ann. Chem. Pharm. CVI. 249.

gend zugesetzt wurde, so erhält man beim Abdampfen auf dem Wasserbad einen braunen zerfliesslichen Syrup ohne Krystalle, aus dem weder Acrolein durch Kochen mit kohlensaurem Natron, noch schweflige Säure durch Kochen mit Schwefelsäure entwickelt werden kann.

E.

Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen von C. Weltzien, Dr. Med. und Prof. der Chemie an der Grossh. polytechnischen Schule zu Carlsruhe. Braunschweig Friedr. Vieweg u. Sohn 1860.

Wie uns im Eingang des vorliegenden Buches mitgetheilt wird, verdankt dasselbe seine Entstehung dem von dem Verf. selbst gefühlten Bedürfniss einer kurzen Uebersicht sämmtlicher beschriebenen organischen Verbindungen nach ihrer Zusammensetzung und ihren hauptsächlichsten Eigenschaften, besonders in Bezug auf spec. Gewicht, Siedepunkt, Dampfdichte und Löslichkeitsverhältnisse. Dieselbe war zunächst zur Orientirung bei seinen eigenen Arbeiten und als Grundlage für seine Vorlesungen bestimmt.

Ein Werk, welches theilweise den Zweck eines Nachschlagebuchs bei den practischen Arbeiten des Chemikers erfüllen soll, kann erst dann vollständig beurtheilt werden, wenn es einige Zeit im Gebrauch gewesen ist. Es wird deshalb gerechtfertigt erscheinen, dass wir erst jetzt, einige Monate nach seinem Erscheinen zur Kritik desselben schreiten.

Wir haben es im Laboratorium öfter zu benutzen Gelegenheit genommen und dabei die Erfahrung gemacht, dass es im Allgemeinen und ganz besonders für den noch studirenden Practicanten sehr werthvoll ist, weil man rascher und in vielen Fällen sicherer wie bisher die Identität irgend einer organischen Verbindung zu ermitteln im Stande ist.

Häufig vermisst man jedoch bei krystallisirten Körpern die ausführliche Angabe ihrer Krystallform, deren genaue Kenntniss die Vergleichung ungemein erleichtert.

Bei der vom Verf. erreichten Vollständigkeit in der Zusammenstellung der bekannten Verbindungen würde das Buch einen sehr

hohen Werth auch für den forschenden Chemiker haben, wenn bei den einzelnen Verbindungen zugleich die vollständige Literatur angegeben wäre, so daass man leicht ohne weiteres Nachschlagen in noch anderen Büchern alle betreffenden Originalabhandlungen auffinden könnte. Es ist gewiss der Wunsch aller Chemiker, die das Buch zu benutzen Veranlassung haben, dass eine solche Ergänzung für eine neue Auflage in Aussicht genommen werde.

Betrachten wir nun das Werk noch von dem Standpunkte des Systematikers, so glauben wir nicht zu weit zu gehen, wenn wir es als die beste Grundlage für Vorlesungen und vielleicht auch für Lehrbücher bezeichnen.

Das System des Verf.'s gründet sich auf die Annahme von Radicalen in den Verbindungen. Diese Radicale (resp. die Verbindungen, in welchen sie angenommen werden) folgen in den einzelnen Reihen auf einander nach ihrer Atomigkeit (bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt) und im grossen Ganzen bildet der zunehmende Kohlenstoffgehalt den Ausgangspunkt für die Aufstellung der Reihen. Es treten bei solcher Classificirung die Homologien und Isomerien sofort in die Augen.

In Betreff der Ausdrücke einatomige, zweiatomige, mehratomige Elemente oder Radicale müssen wir bemerken, dass dieselben zwar von den Chemikern der neueren Richtung anerkannt und richtig verstanden werden, aber sie enthalten eine Inconsequenz, die den Anhängern der andern Richtung einen Anlass zur Bekrittelung geben und bei den angehenden Chemikern leicht Verwirrung verursachen kann. Wir pflegen von 1 Atom Stickstoff z. B. zu sagen es sei 3atomig oder wie es in neuerer Zeit von Limpricht angenommen wird, es sei sogar 5atomig. Das ist eine dem Neuling etwas unverständliche Ausdrucksweise. Er kann leicht glauben es sei damit gemeint, 1 Atom Stickstoff enthalte 3 (oder 5) Atome und er wird dies gerechtermassen für einen Widerspruch erklären. Es soll doch eigentlich damit gesagt werden, dass 1 Atom Stickstoff 3 (oder 5) Atomen Wasserstoff gleichwirkend sei. Da wir also in Wahrheit nur den Wirkungswerth des Stickstoffs etc. im Vergleich mit 1 Atom Wasserstoff ausdrücken wollen, so sollte man lieber sagen, wenn man sich besonderer Kürze befleissigen will: 1 Atom Stickstoff ist dreiwerthig. In der Schriftsprache würde der Sinn noch deutlicher hervortreten, wenn

man sagte: 1 Atom Stickstoff ist H_3 äquivalent oder das Radical Aethylen ist H_2 äquivalent. Ja man kann sich sogar im Vortrag derselben Ausdrucksweise bedienen.

Sehr anerkennenswerth ist das Streben und der Versuch des Verf.'s, eine gleichartige rationelle Nomenclatur einzuführen. Es hat damit aber seine grosse Schwierigkeit. Consequentermassen müsste man entsprechend den verschiedenen rationellen Formeln, welche für eine Verbindung möglich sind, auch verschiedene rationelle Namen für dieselbe bilden, wenigstens so lange, bis man sich dahin verständigt hat, eine bestimmte rationelle Formel für die rationellste oder doch für die Bezeichnungsformel zu erklären. Da eine solche Verständigung aber wohl nicht so rasch zu erreichen sein wird, so glauben wir, dass eine consequente Benennungsweise der chemischen Verbindungen für jetzt noch nicht möglich ist; ja wir halten eine solche nicht einmal für zweckmässig, so lange die Divergenz der Ansichten noch so bedeutend, so lange die neuere Betrachtungsweise noch so wenig consolidirt ist, wie in diesem Augenblick. Der studirende Chemiker ist genöthigt, von allen Ansichten und darauf gegründeten Bezeichnungsweisen Kenntniss zu nehmen, der lehrende und forschende Chemiker muss selbstverständlich damit bekannt sein, es ist deshalb vor der Hand kein so ausgesprochenes Bedürfniss nach einer gleichartigen rationellen Nomenclatur vorhanden [1]).

Wenn es auch in der organischen Chemie im Allgemeinen schwieriger ist, wie in der unorganischen, gleich beim Lesen eines neuen Namens dessen Bedeutung zu errathen, so ist dies aber doch immer möglich, wenn man die Beziehungen des betreffenden Körpers zu andern und die entsprechende Formel desselben kennen lernt [2]).

Der Verf. hat sich bei seiner Formelsprache der sogenannten „kleinen Atomgewichte" für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel etc. bedient und damit der bisherigen Lehre von den Atomen und Aequivalenten Rechnung getragen. So anerkennenswerth eine solche Rück-

1) Wir finden sogar, dass wir im Unterrichte meistens weiter reichen mit den alten Namen, die nach irgend welchen physikalischen Eigenschaften oder bei der Entdeckung obwaltenden Umständen gebildet sind.

2) Ohne diese Kenntniss hat ohnehin der Name keinen Werth.

sicht auf der einen Seite ist, so darf man doch auf der andern Seite nicht übersehen, dass sich dieselbe nicht gut mit dem Streben nach einer gleichartigen rationellen Nomenclatur verträgt. Wenn wir die Auseinandersetzungen der Begriffe Aequivalent, Atom (Molecül), in den Lehrbüchern, welche das verflossene Decennium geliefert hat, genauer prüfen, so erscheinen sie uns als Orakelsprüche. Die Menge eines Körpers, welche als 1 Aequivalent bezeichnet wird, ist in Wirklichkeit manchmal = 2, manchmal = 3 Aequivalenten.

So werden 6 Gewichtstheile Kohlenstoff (Wasserstoff = 1) ein für allemal als 1 Aeq. Kohlenstoff bezeichnet, während diese Menge doch in den allermeisten oder allen Fällen 2 Aequivalenten entspricht, wenn man unter 1 Aeq. die Gewichtsmenge eines Körpers versteht, welche Einem Gewichtstheil Wasserstoff in chemischen Verbindungen gleich wirkend ist oder für den Fall, dass sich dies nicht nachweisen lässt, die kleinste Gewichtstmenge eines Körpers, welche mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden vorkommt.

14 Gewichtstheile Stickstoff werden ebenfalls als 1 Aeq. bezeichnet, während diese Menge in den allermeisten Fällen oder immer 3 Aequivalenten gleich ist. (Dalton fand das Aequivalent Stickstoff = 5, während wir es jetzt als 4,66... ansehen müssen).

Ebenso finden wir in den betreffenden Lehrbüchern den Ausdruck Atom, hier und da auch Molecül mit Aequivalent synonym gebraucht. Eine Verständigung über die Begriffe Aequivalent, Atom, Molecül muss unbedingt einer rationellen Benennungsweise vorausgehen.

Die von den Anhängern der typischen Betrachtungsweise gebrauchten Formeln sind Molecularformeln, d. h. sie sind der Ausdruck für 1 Molecül eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, wenn unter 1 Molecül die kleinste Gewichtsmenge eines Körpers verstanden wird, welche bei dem Beginn oder am Ende einer chemischen Reaction im freien Zustand auftreten kann.

Ein Molecül besteht zum Mindesten aus 2 Atomen. Als ein chemisches Atom bezeichnen wir die geringste Menge eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers (Radicals), welche durch chemische Reaction aus einem Molecül in ein anderes übergeführt werden kann. Diese Ueberführung geschieht durch Vertretung (Atomwechsel).

Je nachdem nun an die Stelle von 1 Atom eines Körpers, welches aus 1 Molecül in ein anderes übertritt, 1 Atom Wasserstoff, welches 1 Gewichtstheil Wasserstoff (als Einheit) repräsentirt, oder 2 Atome, oder 3 Atome, oder 4 Atome treten können, betrachten wir 1 Atom des betreffenden Körpers als H, H_2, H_3, H_4 äquivalent (als ein-, zwei-, drei-, vieratomig) die Atomgrösse d. h. die Gewichtsmenge, welche 1 Atom repräsentirt und seine Wasserstoffäquivalenz kann nur durch das Studium der chemischen Reactionen ermittelt werden.

Wenn wir finden, dass an die Stelle von 2 Atom Wasserstoff 35,5 Gewichtstheile Chlor in 1 Molecül eintreten können, und umgekehrt, so sagen wir 35,5 Gewichtstheile Chlor sind 1 Atom Chlor und 1 Atom Chlor ist H äquivalent. Wenn wir ferner finden, dass aus 1 Molecül in ein anderes an die Stelle von 2 Atomen Chlor als geringste Menge 16 Gewichtstheile Sauerstoff treten oder umgekehrt, so sagen wir, 16 Gewichtstheile Sauerstoff sind 1 Atom, und 1 Atom Sauerstoff ist H_2 äquivalent. Wir würden nach dieser Erfahrung den Sauerstoff — wenn auch nur für die wirklich beobachteten Fälle anders schreiben müssen wie das Chlor, wie den Wasserstoff, um anzudeuten, dass 1 Atom Sauerstoff 2 Aequivalenten Sauerstoff entspricht, während 1 Atom Chlor nur 1 Aeq. Chlor repräsentirt.

Der Verf. hat sich nicht dazu entschliessen können, den vielen Beobachtungen, nach welchen z. B. Chlor und Sauerstoff in den oben angegebenen Werthen ihre Stellen wechseln, dadurch einen Ausdruck zu geben, dass er 2 Aequivalente Sauerstoff als Ganzes schrieb, weil es noch einige Verbindungen giebt, in welchen eine unpaare Anzahl von Sauerstoffäquivalenten vorkommt, theils in der Verbindung selbst, theils in dem Krystallwassergehalt mancher Salze.

Der Verf. hält es für möglich, dass der in bei Weitem den meisten Fällen zweiatomig auftretende Sauerstoff und Schwefel sich spalten und sich einatomig verhalten könne.

Hier sind wir ganz der Meinung des Verf.'s. Wir halten es ebenfalls für möglich, dass das chemische Atom keine absolut unveränderliche Grösse ist, sondern je nach Bedingungen in verschiedenen Grössen, die aber alle in sehr einfachem Verhältniss zu einander stehen, auftreten kann. Es verhält sich unserer Ansicht nach

damit ähnlich wie mit den Radicalen, die ebenfalls veränderlich sind je nach den Reactions-Bedingungen, denen sie unterworfen werden.

Aber gerade so wie wir die verschiedenen Formen der Radicale in verschiedenen rationellen Formeln auszudrücken pflegen, ebenso müssen wir consequentermassen auch die verschiedene Grösse der chemischen Atome durch vershiedene Zeichen ausdrücken. Wenn der Sauerstoff in der Menge von 16 Gewichtstheilen ein chemisches Atom bildet, so dürfen wir ihn nicht in derselben Weise schreiben, als wenn er in der Menge von 8 Gewichtstheilen ein chemisches Atom ausmacht. Zum allermindesten müssen wir ihn im ersten Falle durch das Zeichen (O_2) ausdrücken, um ihn zu unterscheiden von 2 chemischen Atomen, deren jedes nur acht Gewichtstheilen entspricht und welche O_2 geschrieben werden. Zwei Atome des ersteren würden wir dann durch das Zeichen $(O_2)_2$ und 4 Atome des letzteren durch das Zeichen O_4 darstellen [1]), wenn wir nicht der Einfachheit wegen statt $(O)_2$ das Zeichen Θ und statt $(O_2)_2$ das Zeichen Θ_2 annehmen wollen für alle die Fälle, wo 16 Gewichtstheile Sauerstoff nachgewiesenermassen die Rolle von einem chemischen Atom spielen.

Bei dem Kohlenstoff brauchen wir wohl gar kein Bedenken zu haben; denn er scheint unter allen Reactionsbedingungen, die wir herzustellen im Stande sind in der Menge von 12 Gewichtstheilen die Rolle eines chemischen Atoms zu spielen. Wir können für diese Menge ohne Weiteres nur das Zeichen C annehmen und werden vielleicht sogar von der andern Seite keinen Widerspruch erfahren.

Hoffentlich wird sich bei dem hauptsächlich von dem Verf. angeregten, am 3. September a. c. in Carlsruhe stattfindenden internationalen Chemikercongress gerade in den verschiedenen Punkten, welche wir hier nur andeutungsweise berührt haben, noch Vieles klären.

Heidelberg. Erlenmeyer.

---

1) Wir können sagen, der Sauerstoff ist ein Radical, welches unter den meisten Reactionsbedingungen als (O_2) aus- und eintritt, in seltenen Fällen wird es bis zu O zersetzt oder verändert, Cyan ist in manchen Fällen Cy, in anderen (Cy_2), vielleicht in noch anderen (Cy_6).

Ein Apparat für transversale Filtration.

Von Dr. H. Weidenbusch.

(Eingesandt am 12. August.)

Bei den Schwierigkeiten, welche die Trennung mechanischer Gemenge von festen und flüssigen Körpern darbietet, in den Fällen, wo der Unterschied des specifischen Gewichts beider ein sehr geringer ist, so dass durch Absitzenlassen und Decantation eine Trennung entweder gar nicht oder nur mit grossem Zeitopfer möglich ist, kann wohl behauptet werden, dass auch die Filtration in der gewöhnlichen Weise dieser Schwierigkeit nicht abhilft, weil die Poren der durchlassenden Substanz, sei diese nun Papier oder irgend ein Gewebe, durch die sich auf ihr absetzenden Theile des festen Körpers rasch verstopft werden, und je nach der Zertheilung und physikalischen Beschaffenheit desselben die Filtration mehr oder weniger rasch zum Stillstand kommt. Wo es sich daher um Filtration von Wasser handelt, oder selbst um kleinere Mengen vegetabilischer Auszüge oder Auflösungen von gummiartigen, harzigen etc. Körpern, sieht man sich von der Filtration in bisher geübter Weise im Stich gelassen, und entbehrt ebenso der Mittel des selbstthätigen Nachfüllens bei den Arbeiten im Grossen, die im Kleinen in einzelnen Fällen in chemischen Laboratorien angewendet werden.

In Erwägung dieser grossen Uebelstände einer ausgiebigen Arbeitsleistung habe ich das Princip der bisherigen Filtrationsweise auf den Kopf zu stellen versucht, und bin dabei zu Resultaten gelangt, die den hieraus hervorgegangenen Apparat vielleicht Manchem, besonders für technische Zwecke willkommen erscheinen lassen, wesshalb ich seine Beschreibung hier folgen lassen will. Es war mit Nothwendigkeit vorauszusehen, dass wenn die zu filtrirende Flüssigkeit ihren

Weg zum Filter von unten nach oben nimmt, statt von oben nach unten, die festen Theile, welche in ihr suspendirt sind, sofern sie überhaupt nur etwas schwerer sind als diese, wie dies doch in der Regel der Fall ist, ihrer Anziehungskraft folgen und sich schon vor Berührung des Filters von ihr trennen, um sich abzusetzen. Es muss daher hierdurch das Filter in seinen Poren stets offen und stets durchlassend bleiben, und es müssen unbegränzte Flüssigkeitsmengen durch dasselbe Filter geschieden werden können, sobald der Apparat nur im Uebrigen die Anhäufung des festen Körpers zu verhindern vermag.

Der Apparat ist nun, wie folgt, construirt. Ein Cylinder von Weissblech a b c d Taf. I Fig. 1 trägt einen konischen Boden e, der mit einem centralen Tubulus f versehen ist, welcher mit einem Kork oder Quetschhahn geschlossen werden kann. In der halben Höhe des Cylinders ist ein schmaler, horizontaler Ring g eingelöthet, auf welchem sich ein ähnlicher vertikaler also dem Cylinder concentrischer Ring erhebt, der als Sitz des Filters zu dienen bestimmt ist. Das Filter selbst, das, gleichviel aus Papier oder Zeug bestehend, kreisrund ausgeschnitten und in gewöhnlicher Art gefaltet ist, wird mit der Spitze nach oben auf den Ring h so aufgesetzt, dass es noch 6—8 Linien übersteht, und dann ein zweiter, etwas konisch nach unten sich erweiternder Ring k darüber gestreift, der das Filter dicht und fest auf seinem Sitze aufpresst. Da dasselbe für einen speciellen Apparat auch eine bestimmte und unveränderliche Grösse verlangt, so ist auf dem Ringe h ein Drahtkreuz l, was der Achsenlänge des Filters entspricht, aufgelöthet, so dass auf ihm das Filter so lange es leer ist, aufruht. An einem Punkte der Peripherie des Apparates oberhalb des Ringes g ist eine Abflussröhre p angebracht, welche das Filtrat ableitet und der Apparat von oben durch einen Konus m, welcher mit Reibung auf ihm schliesst, geschlossen. Er dient zur Verhinderung der Verdunstung bei leichter flüchtigen Filtraten, und zur Abhaltung des Staubes, aber ausserdem noch als eigentlicher Trichter für das letzte Stadium der Filtration; wie weiter unten gezeigt werden soll. Er trägt zu dem Zweck an seiner Spitze einen Tubulus q, welcher in der Regel durch einen Kork geschlossen bleibt.

Die zu filtrirende Flüssigkeit tritt durch das Rohr n am Boden des Apparates ein. Es setzt sich nach aussen in das Rohr o fort,

was mit Reibung daran schliesst und dessen Höhe je nach der Natur der zu filtrirenden Flüssigkeit wechseln kann. Dieselbe steigt in dem Filter in die Höhe, drängt sich durch dasselbe, und fliesst filtrirt bei p ab, während sich die festen Substanzen auf dem Boden e ablagern.

Es ist einleuchtend, dass in dieser Weise ein weit gleichmässigerer Gang der Filtration gesichert bleibt, als bei dem umgekehrten Verfahren, und dass die Function des Filters erst dann versagen wird, wenn die Anhäufung der festen Körper bis in die Spitze des Filters vorgedrungen ist. Man hat daher diese nur von Zeit zu Zeit durch den Tabulus f herauszuziehen, um das Filter wieder in frische Thätigkeit zu versetzen.

Ein weiterer Stillstand in der Filtration wird bei Mangel an Rohflüssigkeit dann eintreten, wenn dieselbe in dem Rohre o bis zur Höhe des Filters h herabgesunken ist. Für diesen Fall und um überhaupt die Filtration zu Ende zu führen, gestattet es die Einrichtung des Apparats, dass man das Rohr o in seiner Reibfläche um 180° dreht und den Apparat, indem man das Rohr p schliesst, ebenfalls herumdreht. Er bildet dann ein Filter in gewöhnlichem Sinne und entlässt sein Filtrat durch den Tubulus q.

Leider gelang mir bis jetzt selbst bei ätherischen Flüssigkeiten, die an sich nicht lockernd auf die Papierfasser wirken, die Anwendung von Papier nicht, obgleich ich es in Einlagen von Leinwand etc. anzuwenden versuchte; da sie stets durch den Druck der Säule in O zerrissen, auch wenn sie nur wenige Zoll hoch war. Ich bediene mich daher theils der feinsten Baumwollgewebe, Jacquonet etc., oder der Barchente mit der Haarseite nach innen, erhalte aber dadurch ebenfalls ganz klare Filtrate. Es ist nicht zu bezweifeln, dass bei allgemeinerem Gebrauch dieser transversalen Filter die Industrie der Gewebe bald einen Stoff liefern wird, der das Papier vollkommen entbehrlich macht, aber ich bezweifle es eben so wenig, dass auch Papier anwendbar ist, wenn dasselbe in einen Drahtkorb etc. eingelegt wird, muss aber die Ausbildung dieses Verfahrens andern überlassen. Es wird ferner sicher gelingen, den Apparat auch für saure und alkalische Flüssigkeiten anwendbar zu machen, indem man ihn aus Glas und Porzellan combinirt.

Dass endlich durch Anbringen eines Reservoirs an der Spitze des Zuflussrohrs o eine auch bei Nacht andauernde Thätigkeit des

sich bei der Reaction kein Gas entwickelt hatte, anzunehmen, dass sich gleichviel Atome beider aufeinander einwirkenden Stoffe zu „Amylenchlorsulfid" $C_{10}H_{10}$, S_2Cl vereinigt hatten. Ueberschüssiges Chlorsulfid war nicht vorhanden, denn beim Schütteln des Produkts mit Wasser entstand keine Trübung. Die Analyse [2]) bestätigte die durch Synthese gefundene Formel sie ergab nämlich in Procenten:

Gefunden: C = 43.8, H = 7.5; S = 23.9; Cl = 24.7
Berechnet: C = 43.6; H = 7.3; S = 23.3; Cl = 25.8
Spec. Gewicht bei 12° C. ist 1.149.

Aethylen C_4H_4 und Chlorsulfid. Zwischen 0 und 100° und bei gewöhnlichem Luftdruck wirken C_4H_4 und S_2Cl nicht auf einander ein, wohl aber geschieht dies, wenn durch kochendes S_2Cl (also etwa bei 139° C.) ein Strom C_4H_4 geleitet wird. 100 Grms. Chlorsulfid wurden in einer, mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Retorte von 1—1½ Liter Inhalt in dieser Weise mit etwa 200 Liter Gas behandelt. Man brachte den Rückstand alsdann in eine kleinere Retorte und destillirte, bis der Siedpunkt 180° C. erreichte. Beim Durchstreichen des Aethylens sowohl, wie bei der Destillation entwickelte sich beständig Salzsäuregas. Das Destillat enthielt wenig durch Wasser Unzersetzbares, man hatte also das Produkt der Reaction im Rückstand zu suchen.

Dieser wurde desshalb von dem beim Erkalten sich abscheidenden Schwefel befreit, bei 80° so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch eine saure Reaction annahm, und dann mehrere Tage mit verdünntem Aetznatron zusammengestellt. Die erhaltene Substanz wurde endlich dem in Note (2) beschriebenen Reinigungsprocess unterworfen. Die Analyse führte zur Formel: $C_4H_3Cl_2S_2$, sie ergab nämlich:

% Gefunden: C = 18.9; H = 2.2; S = 24.4; Cl = 53.1
% Berechnet: C = 18.5; H = 2.3; S = 24.6; Cl = 54.6
Spec. Gewicht bei 11° ist = 1.599.

2) Vor der Analyse reinigte man die Substanz noch durch Auflösen in Aether, Schütteln mit Thierkohle, Filtriren, Verjagen des Aethers im Wasserbad und Trocknen des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure.

Die neue Verbindung bildet sich nach der Gleichung: $C_4H_4 + 3S_2Cl = C_4H_3Cl_2S_2 + HCl + 4S$. Ihrer Entstehung nach kommt ihr die rationelle Formel (I) $C_4(H_3Cl)$, S_2Cl und der Name „Chlorsulfid-Chloräthylen" zu.

Möglicher Weise könnte sie aber auch (II) $(C_4H_3)Cl_2S_2$ oder, was wahrscheinlicher ist, (III) $C_4(H_3Cl_2)S_2$, das Bisulphid des Bichloräthyls sein.

Weitere Versuche ergaben in der That, dass die Formeln (I) und (III) gleich berechtigt sind. Als man nämlich die eben beschriebene Verbindung einerseits und das zweifach Schwefeläthyl anderseits, unter genau denselben Bedingungen mit Chlor behandelte, erhielt man in beiden Fällen dasselbe Endprodukt.

Durch 8 — 10 Grms. S_2Cl, $C_4(H_3Cl)$ wurde trocknes Chlorgas geleitet, bis die Anfangs eingetretene Erhitzung wieder verschwunden war, dann wurde auf 100° erhitzt und das Durchleiten des Chlors noch 2 Stunden lang fortgesetzt. Endlich trieb man aufgelöstes Chlor und Chlorwasserstoff, ebenfalls bei 100°, durch einen Strom trockner Kohlensäure aus. Die Flüssigkeit gab jetzt zwar an Wasser keine Salzsäure ab, nichtsdestoweniger wurde sie zur Vorsicht mit warmen Wasser gewaschen und dann in der gewöhnlichen Weise (2) gereinigt. Genau in derselben Weise wurden auch 8—10 Grms. zweifach Schwefeläthyl behandelt. Die in beiden Fällen erhaltenen Substanzen konnten äusserlich nicht von einander unterschieden werden; quantitative Versuche stellten ihre Identität ausser Zweifel. Das Derivat des Schwefelchlor-Chloräthylens zeigte bei 13°.5 das specif. Gewicht = 1.25 und die procentische Zusammensetzung:

$$C = 15.9;\ H = 1.1;\ S = 10.9;\ Cl = 72.0$$

Das Derivat des Zweifach-Schwefeläthyls hatte bei 13°.5 das spec. Gewicht = 1.219 und seine Zusammensetzung war:

$$C = 16.4;\ H = 1.0;\ S = 11.1;\ Cl = 69.0.$$

Es kommt hier nach beiden dieselbe empyrische Formel: $C_4H_2Cl_3S$ zu, welche verlangt:

$$C = 16.2;\ H = 1.4;\ S = 10.8;\ Cl = 71.7$$

Die rationelle Formel der Verbindung ist entweder $C_4(H_2Cl_2)$, SCl oder $C_4(H_2Cl_3)$, S zu schreiben, je nachdem sie an die Abstam-

mung derselben aus Aethylen oder aus Zweifachschwefeläthyl erinnern soll.

Die Einwirkung des Chlors auf den Aethylenkörper geht vor sich nach der Gleichung:

$$C_4(H_3Cl), S_2Cl + 3Cl = C_4(H_3Cl_2), SCl + SCl + HCl.$$

Der Vorgang bei der Zersetzung des Zweifach-Schwefeläthyls ist:

$$C_4H_5S_2 + 7Cl = C_4(H_2Cl_3), S + SCl + 3HCl.$$

Zur Vergleichung wurde auch das Amylen-Chlorsulfid genau in der beschriebenen Weise mit Chlor behandelt. Das Produkt zeigte eine der Formel $C_{10}H_7Cl_4S$ entsprechende Zusammensetzung:

Gefunden: C = 24.1; H = 3.7; Cl = 64.2; S = 7.9
Rechnung: C = 26.7; H = 3.1; Cl = 63.1; S = 7.1
Spec. Gewicht bei 16° ist 1.406.

Wenn ein Analogieschluss aus den unmittelbar vorher angeführten Resultaten erlaubt ist, so lässt sich diese Verbindung mit gleichem Recht als Chlorschwefel-Terchloramylen $C_{10}(H_7Cl_3)$, SCl wie als Sulphid des Quadrochloramyls $(C_{10}H_7Cl_4)$, S ansehen. —

Einwirkung von Metalloxyden auf Amylen-Chlorsulfid $C_{10}H_{10}$, S_2Cl. Wässriges Ammoniak oder Aetzkali zeigten keine Einwirkung auf diesen Körper.

Als aber feuchtes Ammoniak durch eine heisse alkoholische Lösung desselben geleitet wurde, trat sofort Zersetzung ein unter Abscheidung von Salmiak. Nachdem das Durchstreichen des Ammoniaks mehrere Stunden gedauert hatte, wurde der Salmiak abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Filtrat lieferte, nach Vertreibung des Aethers und Alkohols im Wasserbade durch Zusatz von Wasser eine schwere Flüssigkeit, welche noch etwas Chlor enthielt. Diese wurde desshalb mit alkoholischem Ammoniak in ein Glasrohr eingeschmolzen und 5 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man filtrirte jetzt von dem abermals ausgeschiedenen Salmiak ab, verjagte Alkohol und Aether im Wasserbade, fällte und wusch mit Wasser. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde endlich mit Aether und Thierkohle (2) gereinigt. Die gereinigte Substanz hatte eine der Formel $C_{10}H_{11}S_2O_2$ entsprechende Zusammensetzung:

Gefunden: C=51.3; H=9.1; S=27.2; O=11.7; (N=0.8)
Berechnet: C=50.4; H=9.3; S=26.9; O=13.4

Spec. Gewicht bei 8° ist 1.049.

Mittelst alkoholischen Aetzkalis wurde dasselbe Produkt erhalten wie mit Ammoniak. Die Analyse desselben ergab: C = 51.2; H = 9.5%.

In beiden Fällen wurde kein Schwefelmetall gebildet, sondern die Zersetzung ging vor sich entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}, S_2Cl + RHO_2 = RCl + \left.\begin{matrix} C_{10}H_{10}S_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2,$$

wo R für NH_4 oder K steht.

Die Verbindung kann als der Alkohol des „Bisulphamylens" $C_{10}H_{10}S_2$ angesehen werden.

Auch das Bleioxyd zersetzt das in Alkohol gelöste Schwefelchlor-Amylen in der Art, dass alles Chlor (als Chlorblei) austritt, es entsteht hierbei der Aether des genannten schwefelhaltigen Radicals.

Die Analyse dieses Aethers ergab:

Gefunden: C = 54.9; H = 9.0; S = 29.2.

Die Formel $(C_{10}H_{10}S_2)$ O verlangt:

C = 54.5; H = 9.1; S = 29.1.

Das spec. Gewicht desselben ist bei 13° = 1.054.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, die Darstellung eines Doppeläthers zu versuchen; es wollte dies jedoch nicht gelingen.

Natriumalkoholat $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$ und $C_{10}H_{10}S_2Cl$ wirken beim Erwärmen heftig auf einander ein, indem sich Chlornatrium abscheidet. Es bildet sich hierbei jedoch nichts als Bisulphamylenoxyd. Das Natriumalkoholat verhält sich hier ganz wie wasserfreies Aetznatron.

Die Analysen zweier mit Hilfe von Natriumalkoholat erhaltener Produkte gaben folgende Zahlen:

1. Darstellung: C = 54.8; H = 9.1
2. „ C = 54.9; H = 8.7.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{10}S_2 \end{matrix}\right\} O_2$ verlangt:

C = 57.2; H = 10.2.

Die Einwirkung des Kalihydrats auf Amylenchlorsulfid bei niederer Temper. wurde eben beschrieben. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kalihydrat und höherer Temperatur tritt eine tiefer

gehende Zersetzung ein. Um diese zu studiren, wurde Kalihydrat in Alkohol gelöst und dieser soweit durch Abdampfen verjagt, dass der Rückstand beim Erkalten erstarrte. Dieser wurde darauf in eine Retorte gebracht, bis zum Schmelzen erhitzt und vorsichtig, Anfangs bei gelinder Wärme, mit dem Amylen-Chlorsulfid vermischt. Später wurde die Temperatur bis zum beginnenden Rothglühen gesteigert. Das Destillat lieferte bei Zusatz von Wasser eine leichte Flüssigkeit, welche mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Aus dieser Flüssigkeit wurden durch wiederholte Destillation abgeschieden:

1) Ein bei 39° siedendes Produkt, welches bei der Analyse sich als unreines Amylen herausstellte. Man fand:

$C = 85.0$; $H = 14.5$; ($S = 2.8$; Cl = Spur);

2) eine Flüssigkeit, welche den constanten Siedpunkt von 112° und bei der Analyse eine der Formel: $C_{10}H_9S_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigte.

Gefunden: $C = 59.3$; $H = 9.8$; $S = 29.3$

Berechnet: $C = 59.4$; $H = 8.9$; $S = 31.7$

Spec. Gewicht = 0.880 bei 13°.

Der Analyse nach könnte diese Substanz, welche der Verfasser Zweifach-Schwefelfusyl nennt, ebensowohl Zweifach-Schwefelamyl, Amylmercaptan, oder Amylenbisulphid sein; aber $C_{10}H_{11}S_2$ ist ausgeschlossen, da dieses bei 250° kocht; das Amylmercaptan unterscheidet sich von der neuen Verbindung dadurch, dass es auf Quecksilberoxyd und essigsaures Blei energisch reagirt, während sich diese indifferent gegen beide Reagentien verhält. Das $C_{10}H_{10}S_2$ endlich ist wahrscheinlich, gleich wie das $C_4H_4S_2$ nicht unzersetzt flüchtig.

Ausser Amylen und Zweifach-Schwefelfusyl wurden noch Produkte von höherem Siedpunkte erhalten aber nicht untersucht.

B. Einwirkung des Schwefelchlorürs, SCl, auf Amylen und Aethylen.

Das Schwefelchlorür wurde durch Sättigen des Chlorsulfids mit trocknem Chlorgas bei 10°, Destillation und Auffangen des zwischen 70° und 90° Uebergehenden dargestellt. $C_{10}H_{10}$ und SCl vereinigen sich direkt mit einander unter starker Wärmeentwicklung. 19 Grm.

Chlorschwefel wurden in einem durch Eiswasser abgekühlten Kolben sehr allmählig so lange mit Amylen vermischt, bis ein Ueberschuss dieses letzteren zugegen war, der alsdann durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbad wieder ausgetrieben wurde. Während des Processes wurde eine schwache Entwicklung von Salzsäure bemerkt; diese rührte jedoch nur von der Einwirkung einer kleinen Menge freien Chlors auf das Amylen her. Die Verbindung wurde vor der Analyse durch Behandeln mit verdünntem Aetznatron im Wasserbade, durch Waschen mit Wasser und endlich nach der in Note (2) angegebenen Methode gereinigt. Die Ausbeute betrug 31 Grms.; es hatten sich also nahezu 11 . 4 Amylen mit 19 . 6 Chlorschwefel vereinigt und es war die Verbindung $C_{10}H_{10}$, S_2Cl_2 entstanden; denn diese enthält 19 . 6 SCl auf 13 . 3 $C_{10}H_{10}$. Die Analyse ergab, übereinstimmend hiermit:

Gefunden: C = 35.4; H = 5.3; S = 16.9; Cl = 39.6
Rechnung: C = 34.9; H = 5.8; S = 18.6; Cl = 40.7
Spec. Gewicht = 1.138 bei 14°.

Das „Chlorschwefel-Amylen" gibt an alkoholische Kalilösung alles Chlor ab und es bilden sich hierbei Produkte, welche mit den unter gleichen Umständen aus Amylen-Chlorsulfid entstehenden wahrscheinlich identisch sind. Soviel ist gewiss, dass das $C_{10}H_{10}$, S_2Cl_2 kein Amylen-Bichlorid $C_{10}H_{10}$, Cl_2 enthält, denn dieses liefert mit alkoholischem Kali die Verbindung $C_{10}H_9Cl$ neben KCl. C_4H_4 und SCl wirken nur träge und langsam auf einander ein. Zur Herstellung möglichst vieler Berührungspunkte wurde der Chlorschwefel in einem Kugelapparat gebracht und unter Abkühlung mit Wasser einen langsamen Strom trocknen Aethylens ausgesetzt. Vollkommene Absorption tritt hierbei nie ein; ausserdem wirkt das vorhandene freie Chlor auf Aethylen ein und gibt Veranlassung zur Bildung von Salzsäure. Wenn die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat, wird sie, um die Reaktion möglichst vollständig zu machen, und um das gebildete Zweifach-Chloräthylen auszutreiben, auf 100° erwärmt und 1—2 Stunden lang einem rascheren Strom Aethylengas ausgesetzt. Es bleibt trotzdem viel unverbundener Chlorschwefel übrig. Um diesen zu entfernen, wird der Inhalt des Kugelapparats in Wasser von 80° entleert, mit Wasser von derselben Temperatur gewaschen

und zuletzt mehrere Tage mit verdünntem Aetznatron zusammengestellt. Die so erhaltene, schwere, von aufgeschlemmtem Schwefel dickliche und undurchsichtige Flüssigkeit wird noch durch wiederholtes Lösen in Aether, Filtriren und Eindampfen gereinigt. Die Analyse zeigte, dass eine dem erst beschriebenen Amylkörper analoge Verbindung, $C_4H_4S_2Cl_2$, das „Chlorschwefel-Aethylen" entstanden war.

Gefunden: C = 20.2; H = 2.8; S = 25.7; Cl = 51.1
Rechnung: C = 18.3; H = 3.1; S = 24.4; Cl = 54.2
Spec. Gewicht = 1.408 bei 13°.

Der Verfasser betrachtet die Einwirkungsprodukte der Schwefelchloride auf Aethylen und Amylen als Analogie des Zweifach-Chloräthylens C_4H_4, Cl_2 und gibt ihnen desshalb die folgenden rationellen Formeln:

Schwefelchlor-Olefine: $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$ und $C_4(H_3Cl)\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$

Chlorschwefel-Olefine: $C_{20}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$ und $C_4H_4\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$

S und SCl spielen hier beide die Rolle einatomiger Radicale (S = 16).

Der Verfasser spricht indessen schon im Eingang zu seiner ersten Abhandlung die richtige Ansicht aus, dass eine rationelle Formel niemals das ganze chemische Verhalten einer Verbindung ausdrücken könne. So lassen sich zum Beispiel für das Schwefelchlor-Amylen mindestens 3 gleichberechtigte rationelle Formeln aufstellen:

$C_{10}H_{10}(S_1SCl)$ drückt seine Entstehung durch Synthese, $(C_{10}H_{10}S_2)Cl$ sein Verhalten gegen Alkalien $[C_{10}(H_{10}Cl)]S_2$ (wahrscheinlich) sein Verhalten gegen Chlor am besten aus.

Der Verfasser hat auch über das Verhalten des Amylens gegen Salpetersäure einige vorläufige Mittheilungen gemacht.

Beim Durchleiten von trockner, mit Amylen bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Luft durch kochende rauchende Salpetersäure wurde eine flüchtige weisse, fettähnliche Substanz erhalten, welche sich aus wasserfreiem Aether umkrystallisiren liess. Die Krystalle gaben bei der Analyse Resultate, welche mit der von der Formel $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ verlangten übereinstimmten.

Gefunden: C = 37,2; H = 6,2; N = 18,0 (als Gas bestimmt)
Rechnung: C = 37,1; H = 6,2; N = 17,3.

Das Zweifach untersalpetersaure Amylen kann auch durch direkte Vereinigung seiner Bestandtheile erhalten werden.

Guthrie empfiehlt, bei Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen diesen durch ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Zinkcarbonat zu oxydiren. Letzteres verdient sowohl vor Soda als vor Magnesia den Vorzug, da es weder das Glas angreift, noch leicht verstaubt. In allen Fällen sollte eine 50 Ctm. lange Verbrennungsröhre angewandt, und sollten die vordersten 20 Ctm. kalt gehalten werden. — D.

Chemisch-analytische Beiträge.

Von Heinr. Rose.

Pogg. Ann. CX. 120.

I. Ueber die Bestimmung der Mengen von Metall in Schwefelverbindungen.

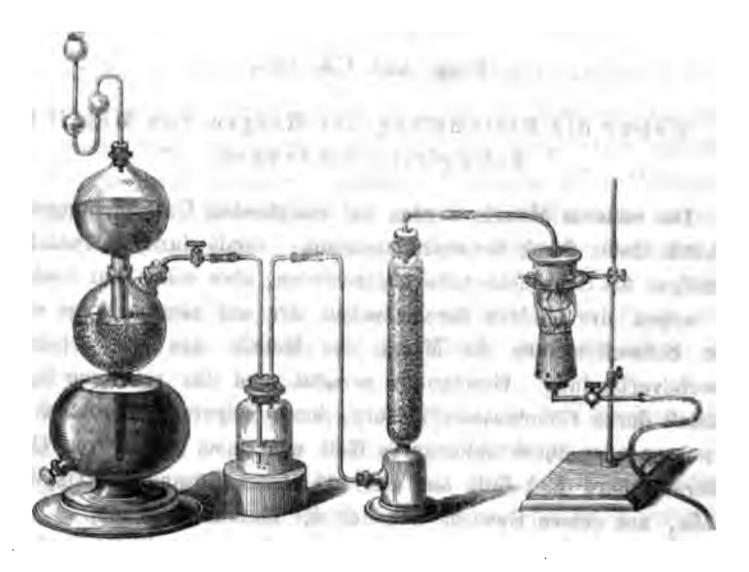
Die meisten Metalle werden bei analytischen Untersuchungen gewöhnlich theils durch Schwefelammonium, theils durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle abgeschieden, aber selten nur bestimmt man wegen der leichten Zersetzbarkeit der auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle die Menge des Metalls aus der erhaltenen Schwefelverbindung. Gewöhnlich zersetzt man das erhaltene Schwefelmetall durch Chlorwasserstoffsäure, durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und fällt aus der erhaltenen Lösung das Oxyd des Metalls, aus dessen Gewicht man das des Metalls berechnet.

Hierdurch wird die Untersuchung indessen erschwert und zeitraubend. Nach dem Verf. kann man in den meisten Fällen die Menge des Schwefelmetalls in möglichst kurzer Zeit und mit solcher

Genauigkeit bestimmen, dass man die Menge der Metalle daraus mit grosser Sicherheit ermitteln kann.

Rivot [1]) hatte zuerst vorgeschlagen, das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Kupfer nach dem Trocknen, wobei es sich mehr oder weniger oxydirt in einem bedeckten Porcellantiegel mit Schwefelpulver stark zu glühen. Man erhält auf diese Weise annähernd Cu_2S, aus dem man die Menge des Kupferoxyds oder Kupfers berechnen kann, und zwei Glühungen und Wägungen, nachdem man vor dem Glühen etwas Schwefelpulver hinzugefügt hat, differiren gewöhnlich nur um ein oder zwei Milligramme. Die Menge des erhaltenen Schwefelkupfers ist aber um etwas zu gross.

Man kann aber nach dem Verf. mit grosser Genauigkeit die richtige Menge des Schwefelkupfers, so wie die sehr vieler auf nassem Wege dargestellten Schwefelmetalle erhalten, wenn man das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bewerkstelligt. Der Apparat, den der Verf. zu diesem Zweck angiebt, wird durch untenstehende Zeichnung versinnlicht. Das Wasserstoffgas wird aus einem



1) Compt. rend. XXXVIII. 868. — J. pr. Chem. LXII. 252. — Chem. Gaz. 1854. 227. —

Kipp'schen Gasentwicklungsapparat entwickelt, durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet, und tritt dann durch ein mit dem Tiegeldeckel verbundenes Rohr in den Porcellantiegel, in dem sich die zu untersuchende Substanz befindet. Das Gas entweicht zwischen Deckel und Tiegel. Man setzt, nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, den Tiegel einer starken Rothglühhitze aus, während ein nicht zu rascher Strom von Wasserstoff in denselben geleitet wird. Das Ganze muss in der Wasserstoffgasatmosphäre erkalten.

Die verschiedenen auf nassem Wege erhaltenen Schwefelmetalle verhalten sich beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verschieden.

Mangan.

Das Manganoxydul wird bei Analysen oft durch Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt, obgleich diese Art der Abscheidung nicht sehr zu empfehlen ist, da das Schwefelmangan nicht ganz unlöslich in manchen Lösungen ist, besonders in solchen, welche eine bedeutende Menge von ammoniakalischen Salzen enthalten; es scheidet sich wenigstens daraus sehr langsam aus. Die Bestimmung des Manganoxyduls aus dem Schwefelmangan, das beim Zutritt der Luft sich so leicht zersetzt, geschah bisher allgemein, entweder auf die Weise, dass man es in Chlorwasserstoffsäure löste, und aus der Lösung das Oxydul durch kohlensaures Natron fällte, oder dass man zur Lösung verdünnte Schwefelsäure anwandte, und schwefelsaures Manganoxydul durch Abdampfen der Lösung zu erhalten suchte. Weit schneller und genauer ist es, das Schwefelmangan auf dem Filter zu trocknen und es dann in einem kleinen Porcellantiegel im Wasserstoffstrome der Rothglühhitze auszusetzen, nachdem man es mit etwas Schwefelpulver bestreut hat. Das Filtrum verbrennt man besonders, und fügt die Asche zu dem getrockneten Schwefelmangan im Porcellantiegel. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob der Niederschlag des Schwefelmangans durch längeres Stehen an der Luft ganz braun geworden ist. Aus der Menge des Schwefelmangans von der Zusammensetzung MnS berechnet man die Menge des Metalls oder Oxyduls. Man kann das Glühen mit neuem Schwefelpulver wiederholen, wobei das Gewicht

dasselbe bleiben muss, was immer der Fall sein wird, wenn kein Fehler vorgefallen ist. Das erhaltene Schwefelmangan ist hellgrün, bei starker Rothglühhitze wird es dunkelgrün bis schwarz, giebt jedoch beim Zerreiben ein grünes Pulver; es verhält sich also wie das in der Natur vorkommende Schwefelmangan, der Manganglanz von Nagyag in Siebenbürgen. Weder das so erhaltene grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an, und kann daher mit Genauigkeit gewogen werden. Mit Chlorwasserstoffsäuren giebt es eine vollkommen klare Lösung.

Oft bestimmt man das Mangan als wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, diese Bestimmung ist aber eine sehr unsichere, da es schwer ist, die richtige Temperatur zu treffen, so dass nach Verjagung des Wassers nicht auch etwas Säure entweicht. Wenn man das schwefelsaure Manganoxydul indessen mit etwas Schwefelpulver im Wasserstoffgasstrome glüht, so wird es in Schwefelmangan verwandelt, aus dessen Menge man mit Genauigkeit die des Mangans berechnen kann.

Auch in allen höheren Oxydationsstufen des Mangans, kann dasselbe leicht auf diese Weise bestimmt werden, vorausgesetzt, dass kein anderes Metall und keine feuerbeständige Säure, die durch Behandlung mit Schwefel nicht oder nicht leicht verändert und verflüchtig wird, zugegen sei. Es ist zweckmässig, so stark zu glühen, bis das Schwefelmangan schwarz geworden ist.

Der Verf. fügt eine grosse Anzahl von Bestimmungen bei, die Herr Oesten in seinem Laboratorium ausgeführt hat, und die alle die Genauigkeit der Methode darthun.

Werden nach dem Verf. grosse Krystalle von Manganit mit Schwefelpulver bestreut, und im Wasserstoffstrome einer nicht zu starken Rothglühhitze ausgesetzt, so verwandeln sie sich durch die ganze Masse ohne die Form zu ändern, in dichtes grünes Schwefelmangan, das das Aussehen eines ursprünglichen Minerals und nicht das einer Pseudomorphose hat.

Eisen.

Wenn man das Eisen aus einer Lösung vermittelst Schwefelammoniums als Schwefeleisen gefällt hat, so kann man es genau so

behandeln, wie das Schwefelmangan, um es in Schwefeleisen FeS zu verwandeln, aus dessen Gewicht man mit grosser Genauigkeit das des Eisens berechnen kann.

Man darf hierbei nicht zu schwache Rothglühhitze anwenden, da von dem Schwefeleisen FeS bei höherer Temperatur Schwefel mit ziemlich starker Verwandschaft zurückgehalten wird. Das erhaltene Schwefeleisen giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine klare Lösung.

Auf dieselbe Weise kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden, nachdem sie vorher durch Glühen ihren Wassergehalt verloren haben. Auch im reinen Oxyd, im Oxydul und vielen anderen Verbindungen kann das Eisen auf diese Weise bestimmt werden.

Die vom Verf. mitgetheilten Versuche haben Resultate gegeben, welche die Genauigkeit der Methode bestätigen.

Zink.

Wenn man Zinkoxyd aus einer Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelzink gefällt hat, so kann man es in das Schwefelzink ZnS verwandeln, indem man es ebenso wie beim Mangan und Eisen angegeben ist, behandelt, doch muss die Temperatur bis zur starken Rothglühhitze gesteigert werden. Ebenso kann auch schwefelsaures Zinkoxyd, kohlensaures Zinkoxyd und reines Zinkoxyd in ZnS verwandelt werden. Es ist hierbei jedoch eine Vorsichtsmassregel nicht zu übersehen. Man darf das Zinkoxyd nicht im Wasserstoffstrom glühen, ohne dasselbe mit eiuem Ueberschuss von Schwefelpulver gemengt zu haben. Das Schwefelzink ist nämlich im Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze feuerbeständig, nicht aber das Zinkoxyd, welches beständig an Gewicht abnimmt, indem kleine Mengen durch Wasserstoff zu Metall reducirt und verflüchtigt werden.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, wie leicht Zinkoxyd durch Glühen mit Schwefel sich in Schwefelzink verwandelt, während die Bildung desselben aus metallischem Zink und Schwefel so schwer und erst bei einer sehr starken Hitze zu bewerkstelligen ist. Die angeführten, von Herrn Oesten ausgeführten Versuche geben sehr gut stimmende Resultate.

Kobalt.

Wenn das Kobalt aus seinen Lösungen durch Schwefelammonium als Schwefelkobalt gefällt worden ist, so kann aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelkobalts nicht mit Genauigkeit das des Kobalts bestimmt werden. Der Verf. hat nun versucht, die Bestimmung ähnlich wie beim Mangan, Eisen und Zink auszuführen, hat jedoch gefunden, dass es nicht möglich ist, durch Glühen des Schwefelkobalts in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, mit oder ohne Zusatz von Schwefelpulver, eine bestimmte Schwefelungsstufe des Kobalts zu erhalten, aus der man mit Sicherheit die Menge des Kobalts berechnen kann. Man erhält je nach der Temperatur des Glühens CoS_2, Co_2S_3, CoS und selbst Co_2S und Mengungen dieser untereinander.

Da man also auf diese Weise das Kobalt nicht bestimmen kann, so muss man wieder zur früheren Methode zurückkehren, das Schwefelkobalt durch Salpetersäure oder Königswasser oxydiren und das Oxyd durch Kali ausfällen. Man kann jedoch dadurch sehr fehlerhafte Resultate erhalten, indem sich das Kali nicht vollständig auswaschen lässt. Erst, wenn man das Oxyd durch Glühen im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt, kann man das Kali vollständig ausziehen.

Nickel.

Behandelt man das Nickel, sei es als gefälltes Schwefelnickel oder in anderen Verbindungen auf dieselbe Weise wie Mangan, Eisen u. s. f., so erhält man, wie beim Kobalt, keine constante Verbindung von Schwefel und Nickel; gewöhnlich bildet sich ein geschmolzenes Schwefelnickel Ni_2S, von dichtem Bruch, welches stark auf die Magnetnadel wirkt. Die von Herrn Oesten ausgeführten Versuchen zeigen jedoch, dass dieses Schwefelnickel oft noch mit Verbindungen von Schwefel und Nickel von anderen Zusammensetzungen gemengt ist, man muss desshalb das Nickel, wenn man es als Schwefelnickel gefällt hat, auf die frühere Weise durch Auflösen und Fällen mit Kali bestimmen.

Cadmium.

Das auf nassem Wege erzeugte und getrocknete Schwefelcad-

mium kann nach dem Verf. nicht im Wasserstoffstrome erhitzt werden, um daraus das Cadmium zu bestimmen. Es ist hierzu zu flüchtig, selbst wenn eine geringe Menge angewandt wird, verflüchtigen sich nicht unbedeutende Mengen.

Blei.

Man pflegt das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum bei 100° zu trocknen, und aus dem Gewichte desselben das des Bleioxyds oder des Bleis zu berechnen. Bei diesem Verfahren werden indess, wie der Verf. schon früher [1]) bemerkt hat, unrichtige Resultate erhalten, indem das Schwefelblei beim Trocknen durch Oxydation an der Luft an Gewicht zunimmt. Diese Oxydation lässt sich auch nicht dadurch verhindern, dass man nach dem Auswaschen das Schwefelblei auf dem Filter mit starkem Alkohol übergiesst.

Häufig wird auch das erhaltene Schwefelblei durch starke Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd oder durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei verwandelt. Diese Umänderungen sind aber langwierig, und können, wenn sie nicht mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, mit Verlusten verbunden sein.

Nach der vom Verf. angegebenen Methode kann das Schwefelblei als solches sicher bestimmt werden. Man muss eine starke Rothglühhitze anwenden, da sonst das Schwefelblei mehr Schwefel enthält, als der Formel PbS entspricht. Das erhaltene Schwefelblei muss ganz krystallinisch sein.

Wismuth.

Das durch Schwefelwasserstoffgas aus den Lösungen des Wismuthoxydes gefällte Schwefelmetall, gehört zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen, die sich beim Trocknen und bei einer Erhitzung bis zu 100° nicht verändern und oxydiren. Es scheint indessen analog dem auf nassem Wege erzeugten Schwefelantimon, etwas Wasser (0,5 bis 0,66 Proc.) zurückzuhalten, welches erst bei 200° entweicht. Indessen kann man nur in seltenen Fällen

1) Pogg. Ann. CXI. 110.

von der Reinheit des gefällten Schwefelwismuths überzeugt sein, fast immer enthält es mehr Schwefel als es enthalten sollte, besonders da man es gewöhnlich aus stark sauren Lösungen fällt, und das gefällte Schwefelwismuth erst dann filtriren darf, wenn die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man muss daher im Schwefelwismuth den Gehalt an Wismuth bestimmen. Dies kann geschehen, wenn man das Schwefelwismuth in einem Strome von Wasserstoffgas glüht; das Schwefelwismuth geht hierbei langsam in metallisches Wismuth über, doch ist die Umwandlung zu langsam, um sie zur Bestimmung zu benutzen.

Man muss also, um die Menge des Wismuths im Schwefelwismuth zu bestimmen, entweder die alte gewöhnliche Methode anwenden, das Schwefelwismuth durch Salpetersäure zu zersetzen, und in der salpetersauren Lösung das Wismuthoxyd zu bestimmen, oder man muss die vom Verf. vor längerer Zeit vorgeschlagene Methode anwenden, durch Schmelzen mit Cyankalium aus dem Schwefelwismuth das Wismuth metallisch abzuscheiden [1]).

Kupfer.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer wird durch Glühen in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unter Zusetzen von etwas Schwefelpulver vollständig in das Schwefelkupfer Cu_2S verwandelt. Man erhält Resultate, die vollkommen zuverlässig sind.

Ebenso werden andere Verbindungen des Kupfers, namentlich Kupferoxyd und Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und andere Kupferoxydsalze beim Glühen in einem Strome von Wasserstoff unter Zusatz von Schwefelpulver vollständig in das Schwefelkupfer Cu_2S verwandelt.

Diese leichte Bestimmung des Kupfers macht die viel Zeit raubende gewöhnliche Behandlung des durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelkupfers, dasselbe durch Salpetersäure oder Königswasser zu oxydiren und aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kali-

---

1) Pogg. Ann. XCI. 104.

hydrat auszufällen, wobei das Kupferoxyd sehr lange ausgewaschen werden musste, um alles Kali zu entfernen, ganz überflüssig.

Silber.

Bisweilen ist es zweckmässig, das Silber aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelsilber zu fällen. Filtrirt man dasselbe nicht gleich, sondern erst nachdem es sich vollständig abgesetzt hat, so lässt es sich gut filtriren und sehr leicht auswaschen. Das so erhaltene Schwefelsilber lässt sich bei 100° trocknen, ohne sich zu verändern, man kann also daraus das Silber mit Genauigkeit berechnen.

Man kann indessen im Schwefelsilber den Gehalt an Silber sehr leicht unmittelbar bestimmen, wenn man dasselbe nach dem Trocknen im Porcellantiegel in einem Strome von Wasserstoffgas der Rothglühhitze aussetzt. Es verwandelt sich dadurch sehr leicht in metallisches Silber. Die Umwandlung ist so leicht auszuführen, dass man sie immer anwenden kann.

Quecksilber.

Hat man mit Schwefelwasserstoffgas aus einer Lösung des Quecksilberoxyds oder Chlorids Schwefelquecksilber gefällt, so kann dasselbe wie das Schwefelsilber auf einem gewogenen Filter bei 100° an der Luft getrocknet werden, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu verändern, so dass man durch Wägung der getrockneten Schwefelverbindung sehr genau die Menge des Quecksilbers bestimmen kann.

Ist man indessen nicht vollkomen von der Reinheit des Schwefelquecksilbers überzeugt, so muss man es, um die Menge des Quecksilbers in demselben zu bestimmen, auflösen. Der Verf. giebt dazu folgende Methode als die beste an: Man sammelt das Schwefelquecksilber auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papier, und nachdem es ausgewaschen ist, bringt man es noch feucht mit dem Filtrum in ein Becherglas und übergiesst es in demselben mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat. Man leitet darauf durch das ganze einen Strom von Chlorgas, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Wenn man das Becherglas auch nur mässig während der Operation erwärmt, so ist nach kurzer Zeit das Schwefelquecksilber

aufgelöst worden. Man muss hierbei einen Ueberschuss von Kalihydrat vermeiden, so dass die Lösung schnell sauer werden kann. Ist dies geschehen, so ist auch die Lösung des Schwefelquecksilbers erfolgt. Durch die erste Einwirkung des Chlorgases wird vor der Lösung das Schwefelquecksilber zuerst roth, dann heller und weiss, indem sich die weisse Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid bildet. In der Lösung bestimmt man das Quecksilber am besten nach einer der Methoden, welche der Verf. in der Fortsetzung dieser Arbeit zu veröffentlichen verspricht. Auf diese Weise wird nicht nur das schwarze Schwefelquecksilber aufgelöst, sondern auch der Zinnober, nachdem er pulverisirt worden ist.

Aus neutralen und ammoniakalischen Lösungen kann man das Quecksilber als Schwefelquecksilber vollkommen durch Schwefelammonium fällen, ohne dass ein Ueberschuss desselben Schwefelquecksilber auflöst. Ist jedoch in der Lösung freies Kali- oder Natronhydrat, oder kohlensaures Alkali, was der Fall sein kann, wenn Quecksilberchlorid mit einer bedeutenden Menge von einem alkalischen Chlormetall verbunden ist, so erzeugt Schwefelammonium keinen Niederschlag. In einem solchen Falle muss man die Lösung mit Salzsäure ansäuren und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber niederschlagen.

Uran.

Uranoxydul (durch Reduction des Uranoxyds vermittelst Wasserstoffgas erhalten) verändert sich nicht im mindesten, wenn man es mit Schwefel gemengt in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht. Man erhält das ursprüngliche Gewicht des Uranoxyduls wieder. — Uranoxyd wird auf diese Weise wie durch reines Wasserstoffgas in Oxydul verwandelt. L.

Ueber das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure in einigen Lösungen.

Von Alexander Müller.

J. pr. Chem. LXXX. 193.

Al. Müller ist durch das Streben, die Analyse von Superphos-

phaten abzukürzen dazu bestimmt worden, das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure für Kalk, Baryt und Magnesia in alkalischer Lösung unter mehrfacher Abänderung der Versuche zu bestimmen.

Sein Verfahren war folgendes: „Eine titrirte Lösung (15 CC) von reinem phosphorsauren Natron (181 Grm. in 1000 CC) wurde bei 17° — 18° in kleinen Flaschen von ungefähr 85 CC Inhalt, die mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehen waren, mit einem bestimmten Ueberschuss von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder schwefelsaurer Magnesia, welche ebenfalls als titrirte Lösungen zugesetzt wurden, gemischt. Die Mischungen wurden durch Zusatz von Kalksaccharat (zu Chlorcalcium), von Natronlauge (zu Chlorbaryum), von Salmiak und hierauf Natronlauge (zu Chlorcalcium, Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia) alkalisch gemacht; auch die Lösungen dieser Reagentien waren titrirt. Salmiak mit Zusatz von titrirter Natronlauge wirkt wie eine titrirte Ammoniakflüssigkeit, hat aber den Vortheil, dass der Gehalt an Ammoniak sichrer bestimmt und beibehalten werden kann. Schliesslich betrug das Volumen der gemischten Lösungen 50 bis 76 CC. Doch meistentheils ungefähr 65 CC. Seitdem der Verf. durch einige Vorversuche ermittelt hatte, dass die Mischungen einer längeren Zeit bedurften, um das gestörte chemische Gleichgewicht wieder herzustellen, liess er die Flaschen mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur von 16° — 19° als auch in einer Ofenröhre bei 100° Wärme. Hierauf wurden mittelst Saugpipetten von den ammoniakfreien und klar gewordenen Lösungen, sonst mittelst des unten beschriebenen [1]) Filtrirapparats Proben genommen. Durch titrirte Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) wurde die Alkalescenz der Lösung bestimmt. Differenz zwischen der zugesetzten Alkalimenge und der gefundenen Alkalescenz war die durch die Ausfällung der Phosphorsäure verschwundene.“ Der Verf. macht hierzu die Bemerkung, es sei eine eigenthümliche

1) Wir werden Zeichnung und Beschreibung dieses Filtrirapparats, die in vielen Fällen Anwendung finden kann, in einem der nächsten Hefte folgen lassen. D. Red.

Reaction, „dass eine alkalische Lösung (Natronphosphat) eine bestimmte Menge freien Alkalis neutralisirt."

Er giebt hierauf eine Tabelle, aus welcher die Resultate seiner Versuche zu ersehen sind.

Wir geben dieselbe nicht ganz wieder, sondern lassen nur einen Auszug folgen, welchen der Verf. selbst nach folgenden Betrachtungen in seiner Abhandlung zusammengestellt hat: „Die Niederschläge sind weit davon entfernt, eine Constanz in ihrer Zusammensetzung zu besitzen, die man nach stöchiometrischen Regeln berechnen könnte, sondern sie sind mehr oder weniger basisch, ganz nach der grösseren oder geringeren Basicität der Lösung; doch verhalten sich die ungleichen Erdbasen ungleich."

„Die gebildeten Kalkphosphate zeigten im Gegensatz zu den gewöhnlichen Angaben eine Tendenz zur Ueberbasicität; Baryt und Magnesia sind eher geneigt saure Niederschläge mit weniger als 3 Atomen zu erzeugen."

Z. B. ist bei dem Kalkphosphat

	Nr. 1	von zugesetzten Alkali:	neutralisirt worden:	in freiem Zustand verblieben:
Natron mit Salmiak	1.	1,3 Atom	1,19	0,11
	3.	1,7 „	1,26	0,44
	4.	1,7 „	1,38	0,37
		bei dem Barytphosphat		
Natron mit Chlorbaryum ohne Chlorammonium	17.	0,9	0,73	0,17
	18.	1,1	0,80	0,30
	16.	1,7	1,02	0,68
		bei dem Magnesiaphosphat:		
Natron mit Magnesiasulphat und Ueberschuss von Chlorammonium	19.	1,4	0,93	0,47
	20. 23.	1,7	1,00	0,70
	22.	2,9	1,01	1,89.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass bei allen Regelmässigkeiten, welche dieselben in ihren Abweichungen von den nach der Stöchiometrie erwarteten Resultaten darbieten, keine

Rede von einer Fehlerhaftigkeit in der Beschaffenheit des Natronphosphats sein kann, weil dieses, wenn auch seine Reinheit nicht constatirt worden wäre, jederzeit in derselben Richtung und in derselben Stärke hätte wirken müssen. Eben so wenig können aus demselben Grunde die Ursachen in der noch herrschenden Ungewissheit über die Sättigungscapicität der Phosphorsäure oder in der Aequivalentzahl des Phosphors liegen.

Die Ursache müsse also in etwas Anderem gesucht werden, „nämlich in der Wirkung der sogenannten „„chemischen Masse,““ ein Begriff der zuerst von Berthollet in die Chemie eingeführt wurde, welcher später eine Zeit der Lehre von den Atomgewichten ganz und gar Platz machen musste, aber für die jetzige Zeit wieder ein Thema der lebhaften Discussion bildet. Während die Atomgewichte eine Zeit lang als eine integrirende Eigenschaft eines Stoffes, verknüpft mit dessen Molekülen, nur höchstens durch äussere Einflüsse manchmal in ihrer Reinheit berührt, angesehen wurden, scheinen sie beinahe mehr als ein Ausdruck betrachtet werden zu müssen von allen auf einen Körper einwirkenden Kräften, eine Resultante mannigfacher Bewegungen, welche nicht einfachen arithmetischen oder geometrischen Proportionen folgt, sondern wahrscheinlich einer verwickelteren Curve und nur in gewissen Distanzen, oder wenn man so sagen darf an Knotenpunkten die scheinbar einfache Gesetzmässigkeit der gebräuchlichen Atomgewichte zur Schau trägt (allein eben so sehr deren unerklärliche Discontinuität) gleichsam wie eine Parallele an gewissen Stellen für einen Kreisbogen, an anderen für eine gerade Linie gehalten werden kann. Wenn man alle Einflüsse, die sich bei einer chemischen Reaction geltend machen können, unter dem Namen „„chemische Masse““ zusammen fasst,“ so glaubt der Verf., dass sie die Regelmässigkeit in der Unregelmässigkeit seiner Resultate bedingt.

Der Verf. erlaubt sich noch die Bemerkung, „dass das oben stehende Beispiel über Atsorptionsvermögen einfacher Niederschläge für Lösungen derselben Basis, von Kalkphosphat für Kalk u. s. w. ein dankbareres Feld für chemische Arbeiten, als das Absorptionsverhalten einer unbekannten und complicirten Erdart darbietet.“

E.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.

Von Dr. E. Erlenmeyer.

Kein Chemiker wird wohl in Abrede stellen, dass die Phosphorsäure in ihrem chemischen Verhalten mehr Eigenthümlichkeiten zeigt, wie viele andere Säuren. Aber trotzdem wird kein Chemiker behaupten, es sei eine eigenthümliche Reaction, dass eine alkalische (d. i. auf Pflanzenfarben alkalisch reagirende) Lösung von Natronphosphat $\left(\begin{matrix}Na_2\\H\end{matrix}\right\} PO_3 \Big)$ eine bestimmte Menge freien Alkalis neutralisirt (vergl. die vorstehende Abhandlung S. 568). Viel eher fühlt man sich veranlasst, es für eine Eigenthümlichkeit und zwar für eine sehr eigenthümliche zu halten, dass eine derartige Lösung eine unbestimmte Menge Basis aufzunehmen, resp., dass das neutrale Kalkphosphat noch eine unbestimmte Menge Kalk zu absorbiren im Stande ist, und dass dies auf der Wirkung der „chemischen Masse" beruhen soll.

Gegen so eigenthümliche Resultate sollte man etwas misstrauisch sein und nicht gleich eine künstliche und schwülstige (sogenannte) Theorie darauf bauen. (Vergl. vorstehende Abhandlung S. 569).

Die Methode, welche Alex. Müller zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Phosphorsäure angewendet hat, ist leider in seiner Abhandlung zu unvollständig angegeben, um mit Sicherheit behaupten zu können, dass sie mit einem Fehler behaftet ist, wenn man annimmt, dass alle Reagentien vollkommen normal gewesen sind. Aber es scheint mir ohne specielle Versuche angestellt zu haben, trotzdem nicht zweifelhaft, dass die in dem Filtrat vom phosphorsauren Kalk fehlenden Mengen von Basis von dem Niederschlag nicht absorbirt, sondern ganz einfach in Folge ihrer Unlöslichkeit in der geringen Menge Wasser als Kalkhydrat neben dem Niederschlag präcipitirt worden sind [1]).

Dass in dem betreffenden Filtrat von Barytphosphat mehr Ba-

---

1) Eine Einfache Berechnung auf Grund der Löslichkeit des Kalkhydrats in Wasser ergiebt, dass bei Vers. 1. ungefähr 0,20 in den Niederschlag gehen müssen.

sie enthalten war, erklärt sich leicht aus der grösseren Löslichkeit des Barythydrats. Ausserdem hat Berzelius schon gefunden, dass es schwierig, vielleicht unmöglich ist, das $\left.\begin{matrix}Ba_2\\H\end{matrix}\right\}$ PO_8 durch Ammoniak vollständig in Ba_3 PO_8 überzuführen [1]).

Dass ferner bei dem Magnesiasalz einmal 0,93 ein andermal 1,0 und 1,01 Basis aufgenommen wurden, mag in der verschiedenen Menge des überschüssig zugesetzten Salmiaks seinen Grund haben. Wäre hier auch wie bei Baryt ganz ohne Salmiak operirt worden, so würde, weil das Magnesiahydrat in Wasser ganz unlöslich ist, das Magnesiaphosphat noch überbasischer wie das Kalkphosphat ausgefallen sein.

Es ist keine Frage, dass noch vieles in dem Verhalten der Phosphorsäure unermittelt und unaufgeklärt ist, dass auch manche Verhältnisse ziemlich complicirt sein mögen, aber ich glaube, wir müssen nach unseren bisher gemachten Erfahrungen zu der Phosphorsäure das Zutrauen haben, dass sie sich nicht so gesetzwidrig verhält, wie es uns Alex. Müller in seiner Abhandlung darstellt.

Schliesslich erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass es viel fruchtbringender und dankbarer gewesen wäre, wenn A. Müller die verschiedenen bekannten Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure genau studirt und praktisch geprüft hätte. Es wäre ihm dann gewiss gelungen, eine wenig Zeit raubende, abgekürzte Methode für die Werthbestimmung des Superphosphats heraus zu finden. Die neue Methode von Chancel [2]) wird sicher allen Anforderungen entsprechen.

---

1) Dass hier aber ganz bestimmte und einfache stöchiometrische Verhältnisse eingehalten werden, scheint nach allen früheren Versuchen und nach einigen Vorversuchen, welche ich gemacht habe, sicher zu sein, so scheint auch das Verhältniss von Ca_3 PO_8 zu $\left.\begin{matrix}Ca_2\\H\end{matrix}\right\}PO_8$, in dem Niederschlag, welcher durch Fällen einer Chlorcalciumlösung mit einer solchen von $\left.\begin{matrix}Na_2\\H\end{matrix}\right\}$ PO_8 entsteht, ein ganz bestimmtes zu sein. In wieweit dasselbe durch die grössere oder geringere Menge von Wasser und verschiedene Temperatur alterirt wird, habe ich bis jetzt nicht ermittelt.

2) Diese Ztschrft. III. S. 465.

Zur Bestimmung des Thonerdegehalts in Alaun, schwefelsaurer Thonerde etc.

Von Dr. E. Erlenmeyer und Dr. G. Lewinstein.

Gelegentlich einiger Alaununtersuchungen für technische Zwecke bedienten wir uns neben der Gewichtsanalyse auch der in Mohrs Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethoden S. 358 angegebenen Bestimmungsweise. Statt des Ammoniaks, welches Mohr als Acidimeter anwendet, versuchten wir auch das Kali. Es ergab sich, dass die verbrauchte Menge des Acidimeters der nach der Gewichtsanalyse erfordeten um so näher komme, je verdünnter die Alaunlösung dem Kali oder Ammoniak dargeboten wird. Wahrscheinlich weil in verdünnterer Lösung die basisch schwefelsaure Thonerde immer basischer wird, also mehr Schwefelsäure zur Sättigung kommt. Titrirt man blau und kocht, so wird die Flüssigkeit wieder roth, aber man erreicht auch bei langem Kochen keine vollständige Zersetzung der basisch schwefelsauren Thonerde.

Wir hielten es für möglich, die Bildung von basisch schwefelsaurer Thonerde ganz zu vermeiden, wenn wir in eine pipettirte Menge normaler Kalilauge die Alaunlösung aus einer Burette zulaufen liessen; aber wider Erwarten fielen hier die Resultate, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur noch schlechter aus.

Es lag nun nahe, die schwefelsaure Thonerde in Chloraluminium überzuführen, weil das basische Chloraluminium durch Ammoniak wie durch Kali vollständig und leicht zersetzt wird. Diese Ueberführung lässt sich bekannter Massen sehr einfach bewerkstelligen, wenn man den Alaun mit Chlorbaryum zersetzt. Da Chlorbaryum nicht auf Pflanzenfarben reagirt, so braucht man einen Ueberschuss nicht ängstlich zu vermeiden. Ferner ist es nicht nöthig, vor der Titration den Niederschlag vom Baryumsulfat zu entfernen, im Gegentheil bildet er einen sehr vortheilhaften Hintergrund für die Erkennung des Farbenwechsels. Die Bestimmungsmethode ist hiernach von selbst verständlich.

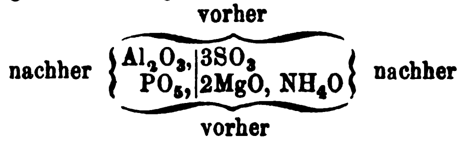
Es wurde eine Reihe von Analysen nach dieser Methode ausgeführt; die Resultate waren befriedigend.

Die Prüfung anderer Thonerdesalze, z. B. des schwefelsauren

Salzes, welches ebenfalls in der Technik Anwendung findet, hat meist ihre Schwierigkeiten, weil dieselben fast immer überschüssige Säure enthalten.

Mohr macht a. a. O. darauf aufmerksam, dass man sich von der Neutralität eines Thonerdesalzes nicht wie von der anderer ebenfalls sauer reagirender Metallsalze überzeugen könne. Wir glauben ein Mittel gefunden zu haben, welches eine qualitative Prüfung möglich macht und vielleicht auch für die Titration der freien, neben der gebundenen Säure benutzt werden kann.

Bringt man zu einer Lösung von neutralem Alaun einen Ueberschuss frischgefällten, (oder doch noch feuchten) reinen phosphorsauren Bittererdeammoniaks oder eines anderen neutralen Phosphats einer alkalischen Erde und kocht einige Zeit, so erhält man eine vollständig neutral reagirende Flüssigkeit.



Setzt man vorher nur einen Tropfen Normalschwefelsäure zu, so reagirt die Flüssigkeit nach dem Kochen deutlich sauer.

Für die Titration wäre es nöthig der sauer reagirenden Flüssigkeit Chlorcalcium zuzusetzen und dann mit N.Kali zu titriren ebenso wie es C. Clemm für die Bestimmung der freien Säure des Superphosphats vorschreibt.

Wir werden weitere Versuche anstellen, ob die Resultate, wie die wenigen bisher erhaltenen unter den verschiedenen bei solchen Analysen vorkommenden Bedingungen sicher und übereinstimmend ausfallen.

Analytische Belege.

Der Kalialaun enthält 10,83% Thonerde.

2,6503 gr.	reiner Alaun	brauchten	15,22 CC.	N.Kali	= 9,86% Thonerde
1,6655 „	„	„	10,3 „	„	= 10,62% „
2,2141 „	„	„	13,36 „	„	= 10,35% „
1,5849 „	„	„	9,92 „	„	= 10,76% „
		Mittel der 4 Versuche:			= 10,89%.

Bei Anwendung einer Alaunlösung, die in 1 CC. 0,02248 gr. Alaun enthielt, brauchte man zum Rothtitriren der Kalilösung:

2 CC. N.Kali	18,3 CC.	Alaunlösung	=	8,34%	Thonerde
2 „ „	15,75 „	„	=	9,69%	„
2 „ „	16,95 „	„	=	0,04%	„
		Mittel der 3 Versuche:	=	9,02%.	

Seine Alaunlösung (1 CC. = 0,02248 gr.) mit Chlorbarium zersetzt:

10 CC. Alaunlösung brauchten:	1,43 CC. N.Kali	=	10,92%	Thonerde
10 „ „ „	1,41 „ „	=	10,81%	„
10 „ „ „	1,37 „ „	=	10,46%	„
50 „ „ „	7,09 „ „	=	10,83%	„
	Mittel der 4 Versuche:	=	10,78%.	

Eine Alaunlösung von unbekannter Stärke:

50 CC. gebrauchten	10,8 CC. N.Kali	=	0,1769 gr.	Thonerde
50 „ „	10,5 „ „	=	0,1803 „	„
50 „ „	10,4 „ „	=	0,1769 „	„
50 „ mit $FeSO_4$ versetzt gebrauchten	10,4 „ „	=	0,1786 „	„
	Durchschnitt:		0,1782 gr.	

Eine Gewichtsanalyse gab in 50 CC. 0,1789 gr. Thonerde.

Eine Alaunlösung mit 5 CC. N.Schwefelsäure versetzt, und auf die oben angegebene Weise behandelt brauchte 5,05 CC. N.Kali zum Blau titriren, eine zweite Probe mit 10 CC. N. SO_3 forderte 10,2 CC. N. Kali.

Anwendung der Methode.

Will man durch die Titration den Gehalt an Thonerde in Procenten finden, so muss man, da 1 CC. N. Kali 0,01717 Al_2O_3 entspricht, 1,717 grm. des zu prüfenden Alauns abwägen, es entspricht alsdann jeder CC. Kali einem Procent Thonerde, will man dagegen,

wie es **Mohr** a. a. O. vorschlägt, auf reinen Alaun beziehen, so muss man 15,854 grm. abwägen, damit jeder CC. N. Kali 1⁰/₀ Alaun entspricht, oder 7,927 grm., in welchem Falle je 1 CC. verbrauchtes N. Kali 2⁰/₀ Alaun anzeigt.

Im ersteren Falle setzt man eine Lösung von 2 grm. krystallisirten Chlorbariums zu, im letzteren Falle eine Lösung von 20 resp. 10 grm. Wir fanden auf diese Weise bei zwei untersuchten Alaunsorten den Gehalt an reinem Alaun 98,8 resp. 99,2⁰/₀.

Ueber die rationelle Formel der Knallsäure.

Von L. Schischkoff.

Compt. rend. LI. 99. (16. Juli 1860.)

Für die Knallsäure und Isocyanursäure schlägt S. folgende Formeln vor:

$$\mathrm{C_2(NO_2)_2H_4(CN)_2} \quad \text{Knallsäure}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2(NO_2)H_2O} \\ \mathrm{CN} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{N} \quad \text{Isocyanursäure,}$$

er denkt sich die Knallsäure entstanden durch Verbindung des allerdings bis jetzt noch hypothetischen Binitroäthylens $\mathrm{C_2(NO_2)_2H_2}$ mit 2 Mol. Blausäure, deren reichliche Bildung bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bekannt ist. Die Isocyanursäure betrachtet er als Nitroacetylcyanamid. Die für die Knallsäure gegebene Formel erklärt nach S. folgende Thatsachen:

Die knallsauren Salze besitzen die wesentlichen Charaktere der Cyanüre, sie sind sehr giftig, Chlor und Brom entwickeln daraus Chlor- oder Bromcyan, mit Salzsäure entwickeln sie Blausäure. Wird in dem knallsauren Silber oder Quecksilber etc. das Silber oder Quecksilber durch ein Alkalimetall ersetzt, so bildet sich ein cyansaures Salz des letzteren. Die explosiven Eigenschaften der Knallsäure

erklären sich aus der leichten Zersetzbarkeit des Binithroäthylens und aus der Neigung des Sauerstoffs an die metallischen Cyanüre zu treten. Bei der doppelten Zersetzung der knallsauren Salze wird gewöhnlich nur die Hälfte des Metalls ersetzt; man kann daher die knallsauren Salze als Doppelsalze zweier verschiedener Säuren, der Binithroäthylensäure und der Blausäure betrachten.

J. S.

Ueber Cyanbarium und Ammoniakerzeugung.

Von Marguerite und de Sourdeval.

Compt. rend. L. 1100 (11. Juni 1860.)

Versuche, welche von M. und S. im Grossen angestellt wurden, ergaben:

1° Der mit Kohlen gemengte und erhitzte Baryt assimilirt den Kohlenstoff und Stickstoff sehr leicht und die Erzeugung von Cyanbarium ist eine der am leichtesten von Statten gehenden Operationen.

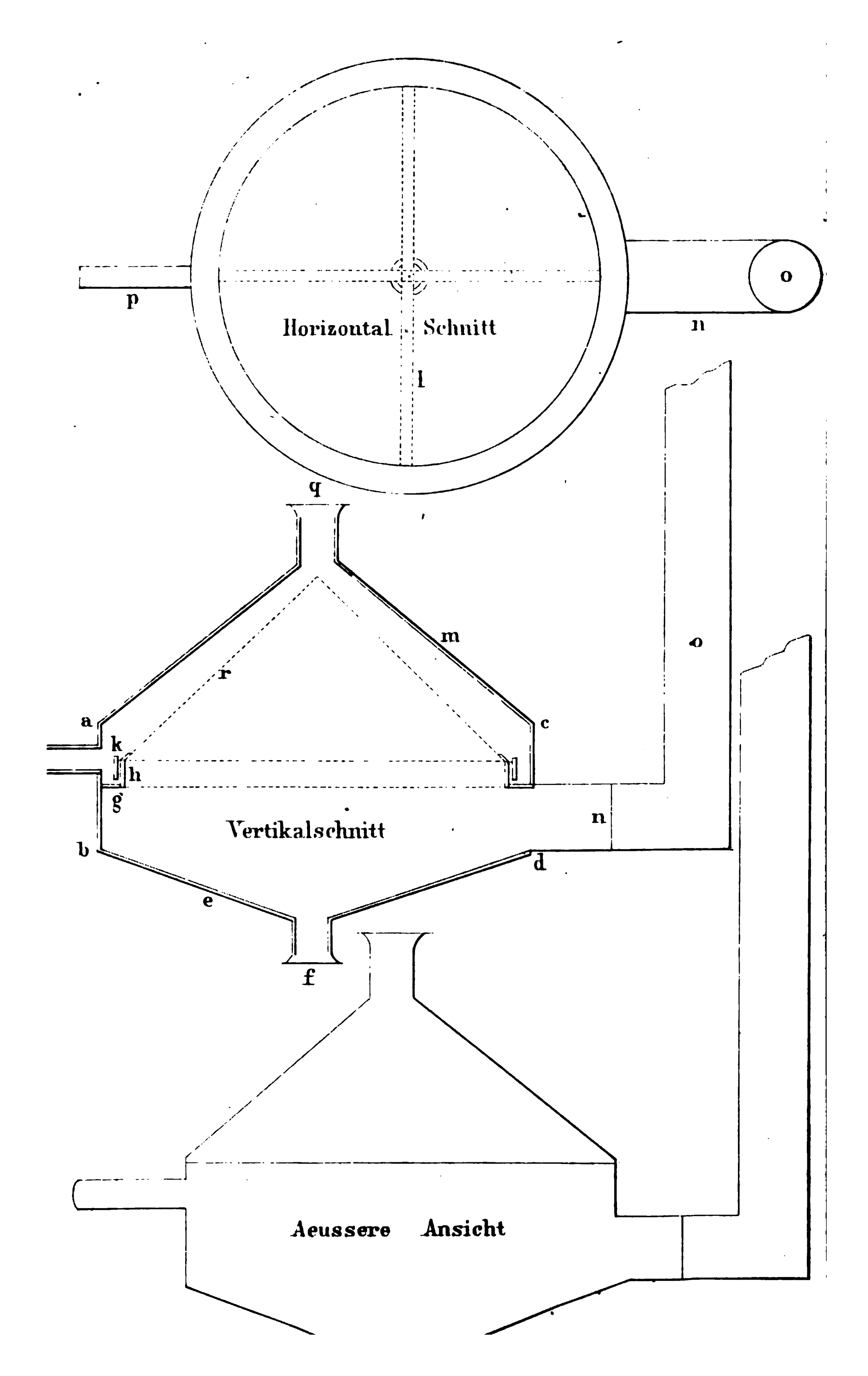
2° Bei 300° zersetzt sich das Cyanbarium mit Wasserdampf unter Entwicklung seines ganzen Stickstoffgehalts in der Form von Ammoniak.

Die industriellen Folgen dieser zwei Reactionen sind: die Fabrikation des Cyanbariums, Cyankaliums, des Berlinerblaus etc., des Ammoniaks, der Salpetersäure und ihrer Salze durch die obigen Mittel.

J. S.

Reaction der Molybdänsäure auf Curcuma.

Nach Alex. Müller (J. pr. Chem. LXXX. 119) färbt sich Curcumapapier, das man in eine salzsaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak eintaucht, rothbraun, ähnlich wie in alkoholische Lösung. Die Färbung tritt beim Eintrocknen noch deutlicher hervor. Obgleich die Färbung in ihrer Nüançe verschieden ist von der durch Borsäure, kann sie doch zu Verwechslungen Veranlassung geben. L.


Horizontal - Schnitt
p
n
o
l
q
m
r
a
c
k
h
g
o
Vertikalschnitt
n
b
d
e
f
Aeussere Ansicht



Ueber das myronsaure Kali des schwarzen Senfs.

Von Prof. Dr. Hermann Ludwig und W. G. Lange in Jena.

(Eingesandt am 22. Aug.)

Im XIII. Heft des III. Jahrgangs dieser Zeitschrift (pag. 430) hat der eine von uns schon über das Geschichtliche und die Darstellung des sogenannten myronsauren Kalis sich ausgesprochen. Unsere gegenwärtige Mittheilung betrifft Untersuchungen, die wir gemeinschaftlich über die Zusammensetzung und die Constitution dieses merkwürdigen Salzes angestellt haben. Die erste Darstellung hatte aus 1 Civilpfunde schwarzen Senfs gegen 1 Gramm farbloses krystallisirtes myrons. Kali gegeben. Eine zweite Darstellung desselben lieferte aus 3 Civilpfunden Samen gegen $7^1/_2$ Grammen farbloses krystallisirtes myrons. Kali.

Bestimmung des Alkaligehaltes.

0,275 Gramme völlig trocknes Salz lieferten (wie schon am Schlusse der ersten Mittheilung bemerkt wurde) 0,054 Gramme *weisses schwefelsaures Kali* = 19,636 Procente desselben beim Einäschern im Platintiegel.

Betrachtet man dasselbe als reines schwefels. Kali, so berechnen sich daraus 10,629 Proc. *Kali* und 9,007 Proc. *Schwefelsäure*. Die directe Bestimmung der Schwefelsäure in diesem Salzrückstande ergab jedoch nur 8,989 Procent *Schwefelsäure* = 3,586 Procent *Schwefel*.

Jene 0,054 Gramme Salzrückstand nämlich, im Wasser gelöst, in dieser Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,072 Gramme geglühten schwefels. Baryt = 0,02472

Gramme SO^3. Durch Abzug erfährt man das *Alkali* zu 0,02928 Grammen = 10,647 Grammen *Alkali*.

Die qualitative Analyse ergab nun, dass dem *Kali* eine kleine Menge von *Kalk* beigesellt war. Zur Ermittelung des letzteren wurden 0,540 Gramme myrons. Kalis in Wasser gelöst und aus der mit etwas Essigsäure angesauerten Lösung der Kalk durch oxalsaures Kali gefällt. Die Gesammtmenge des getrockneten oxals. Kalks betrug nur 0,015 Gramme. Mit Annahme von $CaO,C^2O^3 + HO$ für das bei 100° C. getrocknete Salz berechnen sich daraus 0,00575 Gramme Kalk = 1,065 Procent *Kalk*. Nach Abzug derselben von 10,647 Proc. Alkali bleiben 9,582 Proc. *Kali* übrig. *Natron* war nicht nachweisbar.

Eine *zweite* Alkalibestimmung ergab aus 0,200 Grammen trocknem myrons. Kali 0,040 Gramme schwefels. Alkalien = 20 Proc. schwefels. Kali und schwefels. Kalk = 17,415 Proc. KO,SO^3 und 2,585 Proc. CaO,SO^3. Aus 17,415 KO,SO^3 folgen 9,426 Proc. *Kali*.

Eine *dritte* Abkalibestimmung lieferte aus 0,540 Grammen myrons. Kali 0,105 Gramme schwefels. Alkali = 19,444 Proc. Davon 2,585 Proc. CaO,SO^3 abgezogen, lässt 16,859 Proc. KO,SO^3 = 9,125 Proc. *Kali*.

Die beiden letzten Kalibestimmungen fanden bei der sogleich zu besprechenden Ermittelung des Gesammtgehaltes an Schwefel, so wie bei einem Gährungsversuche nebenbei statt und mussten, weil auf umständliche Weise vorgenommen, etwas zu niedrige Zahlen liefern. Als die der Wahrheit am nächsten kommenden Zahlen sehen wir die zuerst gefundenen an, nämlich 9,582 Proc. *Kali* und 1,065 Proc. *Kalk*.

Ermittelung der Gesammtmenge des Schwefels im myronsauren Kali.

a) 0,200 Gramme trocknes Salz wurden mit *rauchender Salpetersäure* oxydirt und aus der verdünnten Flüssigkeit die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene *rohe* schwefelsaure Baryt wog 0,222 Gramme. Mit Salzsäure ausgekocht, gab derselbe 0,196 Gramme *reinen* schwefels. Baryt = 0,06726 Grammes Schwefelsäure = 33,630 Proc. Schwefelsäure = 13,452 Proc. Schwe-

fel. Wie oben angegeben, betrug die beim Glührückstande des myronsauren Kalis in Form von schwefels. Alkali befindliche Menge Schwefel 3,586 Proc. des myronsauren Kalis. Aus der Proportion 3,586 : 13,452 = 1 : x ergiebt sich x = 3,667 Aequivalente Schwefel im myrons. Kali auf 1 Aequivalent Schwefel in dem als Glührückstand bleibenden schwefelsauren Kali. Die Zahl 3,667 nähert sich mehr der Zahl 4 als der Zahl 3; allein die noch fehlenden 0,333 Aequivalente lassen einen zu grossen Verlust vermuthen, als bei sorgfältigen Analysen gestattet werden kann.

b) Als 0,300 Gramme bei 100° C. getrocknetes myronsaures Kali in ein schmelzendes Gemisch von *sulpeters. Kali* und kohlens. Kali in sehr kleinen Portionen nach und nach eingetragen wurde, lieferte die Schmelze nur 0,240 Gramme schwefelsauren Baryt = 0,0329 Gramme Schwefel = 10,966 Procent *Schwefel*.

Diese Bestimmung konnte nicht genau ausgefallen sein, da man während des Eintragens des myrons. Kalis in die schmelzende Salzmasse die Entwickelung *scharf* riechender Dämpfe bemerkte, wodurch eine unvollständige Verbrennung des organischen Körpers angezeigt wurde.

c) Nun wurden 0,227 Gramme bei 100° C. getrocknetes myrons. Kali mit *Aetzkalk* und *salpeters. Kali* gemischt in einem Verbrennungsrohre so erhitzt, dass die etwa noch unverbrannt entweichenden Gase über eine längere Schicht des glühenden Gemisches aus Kalk und Salpeter streichen mussten. Die geglühte und wiedererkaltete Masse wurde in verdünnter *Salzsäure* gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt. Zur Entfernung des dem erhaltenen schwefels. Baryt anhängenden salpeters. Baryts wurde der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann auf einem Filter gesammelt. Der erhaltene scharfgetrocknete schwefels. Baryt wog 0,265 Grammen. Davon wurden 0,205 Grammen geglüht und gaben 0,197 Grm. reinen BaO,SO^3. Auf 0,265 Grm. berechnen sich so 0,2546 Grm. BaO,SO^3.

Eine gleiche Quantität desselben Aetzkalks, an welchen die nöthige Menge zur Glühung des myrons. Kalis verwendet worden war, wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene scharfgetrocknete schwefelsaure Baryt betrug 0,006 Grm.

Die Schwefelsäure desselben stammt aus dem Gypsgehalt des Kalks und musste von der aus dem myrons. Kali gebildeten abgezogen werden.

0,2546 Grm. BaO,SO^3 aus dem myrons. Kalk und der geringen Menge des Gypses im Aetzkalk

0,0060 Grm. BaO,SO^3 aus dem Gypse des Aetzkalks

0,2486 Grm. BaO,SO^3 aus dem myronsauren Kali.

Darin sind 0,03414 Grm. *Schwefel.*

Aus 0,227 : 0,03414 = 100 : x folgt x = 15,040 Procent *Schwefel* im myronsauren Kali.

Das Verhältniss zwischen dem Schwefel des Glührückstands zu dem Schwefel des myrons. Kalis ist sonach wie

3,586 : 15,040 = 1 : 4,19.

Aus der 1. und 3. Bestimmung des Schwefelgehaltes ergiebt sich das mittlere Verhältniss

= 1 : 3,93 oder sehr nahe = 1 : 4.

Die *dritte* Bestimmung, nach welcher S = 15,040 Proc. des myrons. Kalis, erscheint uns als die der Wahrheit am nächsten kommende.

Stickstoffbestimmung.

0,340 Grm. myronsaures Kali geben, mit Natronhydrat-Kalk geglüht 0,217 Grm. bei 100° C. getrockneten Platinsalmiak = 0,01359 Grm. Stickstoff = 3,997 Procent *Stickstoff.*

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

a) 0,390 Grm. myrons. Kali, mit *chromsaurem Bleioxyd* verbrannt (wobei zur Zurückhaltung der gebildeten schwefeligen Säure zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat eine Röhre mit *Bleihyperoxyd* eingeschaltet wurde), gaben 0,361 Grm. *Kohlensäure* (aus der Gewichtszunahme des Kaliapparats bestimmt) und 0,173 Grm. *Wasser.* Das Bleihyperoxyd hatte neben schwefliger Säure auch *Kohlensäure* zurückgehalten; ihre Menge, im Kohlensäureapparate durch Behandlung des Bleihyperoxyds mit Salpetersäure bestimmt, betrug 0,070 Grm.

0,361 Grm. CO^2 = 0,098455 Grm. C = 25,245 Proc. C.

0,070 „ „ = 0,01909 „ „ = 4,893 „ „

zusammen 30,138 Proc. *Kohlenstoff.*

0,173 Grm. HO = 0,01922 Grm. H = 4,928 Proc. H.

b) 0,486 Grm. myrons. Kali, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,474 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und noch 0,065 Grm. aus dem Bleihyperoxyd; sodann 0,217 Grm. Wasser.

0,474 Grm. CO^2 = 0,12927 Grm. C = 26,5987 Proc. C.
0,065 „ „ = 0,01773 „ „ = 3,6523 „ „
zusammen 30,251 Procent *Kohlenstoff*
0,217 Grm. HO = 0,02411 Grm. H = 4,961 Proc. *Wasserstoff*.

c) Das *Mittel* beider Kohlenstoffbestimmungen unter a und b ist 30,195 Proc. C.

Das *Mittel* beider Wasserstoffbestimmungen = 4,945 Proc. H.

Der Sauerstoffgehalt des myrons. Kalis ergiebt sich aus dem Verluste zu 35,176 Procent. Es wurden nämlich gefunden:

9,582 Proc.	Kali = KO		durch direkte Bestimmung
1,065 „	Kalk = CaO		
30,195 „	Kohlenstoff	= C	
4,945 „	Wasserstoff	= H	
3,997 „	Stickstoff	= N	
15,040 „	Schwefel	= S	
35,176 „	Sauerstoff	= O, aus dem Verluste	
100,000.			

Die gefundenen 1,065 Proc. *Kalk* sind äquivalent 1,794 Proc. Kali, diese zu den übrigen 9,582 Proc. Kali addirt, geben 11,376 Proc. *Kali*. Für das *kalkfreie* myronsaure Kali findet man sonach folgende Zusammensetzung:

		Auf 100 Gewichtstheile vertheilt
C =	30,195 Gewichtstheile	29,976 Procent
H =	4,945 „	4,909 „
N =	3,997 „	3,968 „
S =	15,040 „	14,931 „
O =	35,176 „	34,923 „
KO =	11,376 „	11,293 „
	100,729	100,000.

Auf 1 Aequivalent Kali und 4 Aequivalent Schwefel finden sich im myrons. Kali $C^{20}H^{19}NO^{18}$.

Die Formel $KO,C^{20}H^{19}NS^4O^{18}$ verlangt

	berechnet		gefunden	Differenz	
C^{20} =	120	29,40	29,98	+ 0,58	+ 1,38
H^{19} =	19	4,65	4,91	+ 0,26	
N =	14	3,43	3,97	+ 0,54	
S^{4} =	64	15,68	14,93	— 0,75	— 1,38
O^{18} =	144	35,28	34,92	— 0,36	
KO =	47,2	11,56	11,29	— 0,27	
	408,2	100,00	100,00.		

Die Formel $KO,C^{20}H^{19}NS^{4}O^{18}$ lässt sich zerfällen in $KO,S^{2}O^{4} + C^{6}H^{5},C^{2}NS^{2} + C^{12}H^{14}O^{14}$, d. h. das myronsaure Kali kann als ein Salz betrachtet werden, bestehend aus *saurem schwefligsauren Kali*, *Rhodanallyl* und *Krümelzucker*. Unter den bis jetzt bekannten Verbindungen würden die des sauren schwefligs. Kalis mit den Aldehyden dieser Gruppirung am nächsten kommen. Auch noch die folgende Anordnung der Elemente lässt sich durch die weiter unten anzuführenden Reactionen des myronsauren Kalis rechtfertigen:
$KO,H^{2}O^{2},S^{4}O^{4} + C^{6}H^{5},C^{2}N + C^{12}H^{12}O^{12}$, d. h. eine Verbindung von *Cyanallyl-Zucker* mit *saurem unterschwefligsaurem Kali*.

Am *Amygdalin* besitzen wir wenigstens eine zum Theil analoge Verbindung; dieses kann nämlich nach Wöhler betrachtet werden als *Cyanbenzoyl-Zucker* $C^{14}H^{5},C^{2}N + 2C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO = C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Einwirkungen von Myrosyn auf myronsaures Kali.

I. 0,500 Grm. myrons. Kali wurden in Wasser gelöst und mit aus *gelbem Senfsamen* frischbereitetem Myrosyn gemischt in einem Gasentwicklungsapparate bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach mehrstündiger Einwirkung hatte sich *kein Gas* entwickelt; es war vielmehr das sperrende Quecksilber in der Entwickelungsröhre etwas in die Höhe gestiegen, zum Beweis, dass etwas Luft verschluckt worden war. Die *stark nach ätherischem Senföl riechende Mischung* wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen, bis anzunehmen war, dass alles ätherische Senföl überdestillirt war. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit war *stark milchig getrübt* und zeigte *deutlich saure Reaction*. Das trübende Pulver wurde abfiltrirt und gab sich bei näherer Untersuchung als *reiner*

Schwefel zu erkennen. Die Menge dieses „*organischen*" Schwefels war jedoch nur gering. Im Aether löste sich derselbe, krystallisirte aus dieser Lösung, schmolz beim Erhitzen auf Platinblech und verbrannte mit blauer Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Mit Kalilauge gekocht, gab er eine Lösung, die mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

Die *saure Flüssigkeit* enthielt *schwefelsaures Kali* in Lösung. Der daraus gewonnene *schwefelsaure Baryt* wog 0,145 Grm. = 0,02 Grm. = 4 Proc. *Schwefel*, d. h. $^1/_4$ des ganzen Schwefels des myronsauren Kalis. Die eingedampfte Flüssigkeit gab einen Rückstand, der mit Weingeist ausgezogen wurde; nach dem Verdampfen des Weingeists, Zusatz von Wasser und Hefe zu dem Rückstande und Gährenlassen beobachtet man einen Kohlensäureverlust von 0,050 Grm. Dass dieser Verlust wirklich eine Folge entwickelter *Kohlensäure* war, davon überzeugte man sich durch Einleiten des Gährungsgases in Barytwasser, welches durch dasselbe kräftig gefällt wurde.

0,050 Grm. CO^2 entsprechen 0,1023 Grammen Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ = 20,454 Proc. solchen Zuckers. Da die Formel $KO,C^{20}H^{19}NS^4O^{18}$ aber 44,096 Proc. Zucker verlangt, so wurde die gegohrene Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt, gekocht die Säure durch Kalk abgestumpft und das Filtrat mit Hefe abermals zum Gähren hingestellt. Nach 1 bis 2 Tagen waren noch 0,060 Grm. *Kohlensäure* hinweggegangen = 0,1227 Grm. Zucker = 24,500 Proc. Zucker. Insgesammt 44,994 Proc. $C^{12}H^{12}O^{12}$, mithin 0,898 Proc. mehr, als die Formel verlangt.

Welcher Natur ist nun die bei der Senfölgährung auftretende *freie Säure?* Freie Schwefelsäure sicher *nicht*; denn diese beträgt gerade soviel, als hinreicht, das vorhandene Kali zu neutralisiren. Wahrscheinlich ist jene freie Säure eine *gepaarte Säure*, aus der *Hälfte* des Zuckers und der *Hälfte* der im myrons. Kali vorausgesetzten schwefligen Säure gebildet. So würde sich wenigstens ungezwungen die Erscheinung erklären, dass die zweite Hälfte des Zuckers erst gähren wollte, als dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden war.

II. 0,540 Grm. myronsaures Kali, im Wasser gelöst, wurden mit Myrosyn eine Nacht hindurch stehen gelassen, darauf der Destil-

lation unterworfen. Das Destillat besass einen *starken Senfölgeruch* und liess am Grunde *einige farblose Tröpfchen ätherischen Senföls* erkennen. Es wurde mit etwas *Aetzammoniakflüssigkeit* gemischt, wobei es sich trübte. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens wurde die Mischung bei gelinder Wärme verdunstet. Es hinterblieb ein Rückstand, der fast ohne Geruch war, aber *bittren* Geschmack besass und dessen wässrige Lösung mit *Platinchlorid*, *Goldchlorid* und *Quecksilberchlorid* Niederschläge gab. Es hatte sich somit aus dem vorhanden gewesenen Senföl etwas *Thiosinamin* gebildet; Krystalle des letzteren konnten jedoch nicht erhalten werden.

Der Destillationsrückstand wurde filtrirt und das auf dem Filter sitzen gebliebene Pulver mit Aether behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben mikroskopische *Schwefelkrystalle*, unter denen deutlich rhombische Octaëder zu erkennen waren. In der Glasröhre erhitzt, geben diese Kryställchen ein gelbes Sublimat und die Luft über demselben röthete ein eingehängtes blaues Lackmuspapier.

Die vom *Schwefel* abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade concentrirt, der Rückstand mit Alcohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und das Hinterbleibende mit Hefe zum Gähren hingestellt. Es wurde ein Verlust von 0,050 Grm. Kohlensäure beobachtet = 0,1023 Grm. Zucker = 18,939 Proc. *Zucker*. Die gegohrene Flüssigkeit wurde von der Hefe getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Säure mit Kalk abgestumpft und das Filtrat aufs Neue mit Hefe zur Gährung hingestellt. *Diesmal konnte keine weitere Kohlensäureentwicklung bemerkt werden.* Es wurde versucht, den etwa noch vorhandenen Zucker durch titrirte alkalische Kupferoxydlösung zu bestimmen; allein ohne günstigen Erfolg, da die Mischung sich bräunte und ein deutliches Erkennen des Endes der Kupferoxydulreduction *nicht* gestattete.

Das zu diesem 2. Versuche benützte Myrosyn war sicher nicht mehr so kräftig wirkend gewesen, als das zu dem ersten Versuche benutzte.

III. Myrons. Kali, in wässriger Lösung mit *Myrosyn* zur Senfölgährung hingestellt, darauf mit Hefe zur Alkoholgährung, entwickelte zwar etwas *Kohlensäure*, doch viel weniger als erwartet

werden durfte. Das angewandte Myrosyn war sicher nun zu alt geworden und hatte nur wenig myronsaures Kali zerlegt.

Gährungsversuche mit myronsaurem Kali und Hefe.

I. 0,050 Grm. myrons. Kali wurden *direct* mit Bierhefe und Wasser zusammengebracht und zum Gähren hingestellt. Nachdem das Ganze beinahe 6 Tage lang bei Julitemperatur (die leider keine allzuhohe war) gestanden hatte, *ohne Kohlensäuregas zu entwickeln*, so wurde die Hefe abfiltrirt, das Filtrat mit *salpeters. Silberoxyd* vermischt und gekocht. Es schied sich *Schwefelsilber* ab; dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Kupferoxyd und Kali gekocht. Das Kupferoxyd wurde dabei kräftigst zu Kupferoxydul reducirt.

II. 0,050 Grm. myrons. Kali wurden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Säure mit Kalk abgestumpft, das Filtrat mit Hefe vermischt und zum Gähren hingestellt. Auch hier war nach 6tägigem Stehen über Quecksilber *keine* Kohlensäuregas-Entwickelung zu bemerken. Als jedoch die von der Hefe abfiltrirte Flüssigkeit der Trommer'schen Probe unterworfen wurde, bewirkte sie eine starke Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul.

Verhalten der wässrigen Lösung des myronsauren Kalis gegen Basen, Säuren und Salze.

Mit *Kalilauge* gekocht, färbt sich die Lösung des myronsauren Kalis *gelb*, entwickelt *Ammoniak* und auf Zusatz von Salzsäure *Schwefelwasserstoffgas*. Die mit Kupfervitriol versetzte und wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit giebt beim Kochen eine kräftige Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul.

Aetzammoniak zersetzt das myrons. Kali unter Bildung von *schwefelsaurem Salz*.

Aetzbaryt wirkt kalt auf myronsaures Kali nicht ein. Beim Kochen *trübt* sich das Gemisch und entwickelt auf Zusatz von Salzsäure *Schwefelwasserstoffgas* und *Kohlensäure*, während *schwefelsaurer Baryt* ungelöst bleibt.

Mit *Kalkwasser* gekocht, *trübt sich* die wässrige Lösung des myronsauren Kalis, *färbt sich gelb*, entwickelt *Ammoniak* (welches ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul benetztes Papier schwärzt);

auf Zusatz von Salzsäure löst sich der entstandene Kalkniederschlag *unter Brausen* von entwickeltem *Kohlensäuregas*, dem auch *Schwefelwasserstoffgas* beigemengt ist (denn das Gas schwärzt Bleizuckerpapier). Die entstandene salzsaure Lösung ist *völlig klar und farblos*. Die *gelbe* Färbung der alkalischen Flüssigkeit konnte also *nicht* von gebildetem mehrfach Schwefelcalcium herrühren, weil sonst beim Ansäuren derselben *Schwefelmilch* hätte gefällen werden müssen, was nicht geschah. Vielmehr ist jene gelbe Färbung eher der Einwirkung des Alkalis auf den gebildeten *Zucker* zuzuschreiben.

Die klare salzsaure Lösung giebt mit *Chlorbaryum* eine starke weisse Trübung von *schwefels. Baryt* (während, wie oben schon angegeben, myrons. Kali durch Barytwasser kalt *nicht* getrübt wird). *Eisenchlorid* giebt keine Reaction mehr auf Schwefelblausäure. Was bei dieser Reaction des Kalkwassers auf myrons. Kali aus dem *Allyl* geworden ist, blieb unentschieden. Die Flüssigkeit zeigte einen gemischten Geruch nach Schwefelwasserstoff und *Kohl* (etwa von Propylen ?).

Die Reactionen der *Alkalien* auf myronsaures Kali deuten auf eine Zersetzung des *Schwefelcyans des Senföls* im myronsauren Kali hin. Der Schwefel desselben bildet BaS, CaS, oder KS; das *Cyan* nimmt den Sauerstoff des Alkalis auf, aber die gebildete *Cyansäure* zerfällt alsbald wieder zu *Kohlensäure* und *Ammoniak*.

Concentrirte Phosphorsäure schwärzt das myronsaure Kali beim Erwärmen und die Mischung entwickelt einen Geruch nach *Knoblauchöl*.

Bleizuckerlösung und *Bleiessig* geben nur beim Kochen weisse Trübungen mit myronsaurem Kali.

Platinchlorid färbt sich beim Kochen mit der Lösung des myrons. Kalis etwas dunkler.

Goldchlorid giebt erst beim Kochen einen flockigen braunen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des myrons. Kalis beim Kochen *braunroth*; diese Färbung bleibt auch nach dem Zusatze von Salzsäure, verschwindet aber nach dem Zusatze von Salpetersäure. Chlorbaryum bewirkt nun einen weissen Niederschlag von schwefels. Baryt.

Zinnchlorür zersetzt das myronsaure Kali unter Bildung von Zinnsulfür und unter Entwickelung von *Schwefelwasserstoffgas*.

Quecksilberchlorid giebt in der Kälte keine Trübung; beim Erhitzen wird es zu *Calomel* reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt anfangs keine Veränderung; nach und nach aber entsteht in der Mischung ein *grauer* Niederschlag von *metallischem Quecksilber*.

Diese drei letzten Reactionen sprechen deutlich für die Anwesenheit der *schwefligen Säure* im myronsauren Kali. Auch die Leichtigkeit, mit welcher sich bei Einwirkung von Alkalien aus dem myrons. Kali neben *Schwefelwasserstoff*, *Kohlensäure* und *Ammoniak* auch *Schwefelsäure* bildet, deutet auf das Vorhandensein von *schwefliger* Säure hin, die wohl bei der Senfölgährung unter Einfluss des *sauerstoffübertragenden Myrosyns* in Schwefelsäure übergeführt wird.

Salpetersaures Silberoxyd bringt anfangs in der wässrigen Lösung des myronsauren Kalis keine Veränderung hervor; nach wenigen Minuten jedoch entsteht bei gewöhnl. Temperatur eine weisse Trübung und nach und nach ein *weisser Niederschlag*. Beim Kochen löst sich derselbe wieder auf; bald darauf erscheint ein *schwarzer* Niederschlag von *Schwefelsilber* und *es macht sich ein kräftiger Geruch nach ätherischem Senföl bemerklich*. Eine sehr merkwürdige Reaction, da dabei *Senföl ohne Mitwirkung von Myrosyn* sich bildet.

Jena, den 19. August 1860.

Ueber einige Derivate der Olefine.

Von F. Guthrie. Fortsetzung v. S. 557.

(Q. J. of Chem. Loc. XIII. 2. pag. 129 Juli 1860).

Das *Aethylen-Chlorsulfid* kann, wie der Verfasser nachträglich gefunden hat, folgendermassen erhalten werden:

Man bringt einige Grms. Schwefelchlor (S_2Cl) in eine zuvor mit Aethylen durch Verdrängung gefüllte Flasche, verschliesst diese gut vermittelst eines mit Wachs bestrichenen Stopfens und setzt dann das Ganze 20 Stunden lange der Hitze des siedenden Wassers aus.

Es hat nach dieser Zeit eine sehr vollständige Absorption unter Abscheidung geringer Spuren von ClH stattgefunden. Nachdem die Sättigung mit Aethylen noch einige Male wiederholt worden ist, wird das erhaltene Produkt mit warmem Wasser geschüttelt, getrocknet und in Aether gelöst. Die filtrirte Lösung wird im Vacuum eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Aether gelöst, filtrirt und abermals im luftleeren Raume eingedampft. Man erhält so eine blassgelbe Flüssigkeit, deren physikalische Eigenschaften im Wesentlichen mit denen der früher beschriebenen Produkte übereinstimmen. Das spec. Gewicht derselben ist 1,346 bei 19°. Die Analyse ergab:

C = 25,9; H = 4,3; S = 33,5; Cl = 36,3.

Die Formel C_4H_4, S_2Cl verlangt:

C = 25,1; H = 4,2: S = 33,5; Cl = 37,2.

Nitroxin[1]) *und Amylen* vereinigen sich direkt mit einander. Leitet man durch Erhitzen von trocknem Bleinitrat erhaltenes Nitroxin erst durch eine leere Flasche und dann durch vermittelst einer Kältemischung abgekühltes Amylen, so gesteht dieses zu einer Masse kleiner Krystalle. Man wäscht diese mit kaltem Alkohol, um ein gleichzeitig gebildetes Oel zu entfernen, krystallisirt aus Aether um und trocknet das Produkt im Vacuum. Dieses stellte sich bei der Analyse als Amylenbinitroxid $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ heraus, es ist also identisch mit dem früher beschriebenen, durch Einwirkung von Salpetersäure auf $C_{10}H_{10}$ erhaltenen Körper.

Gefunden: C = 37,3; H = 6,5; N = 17,7 (als Gas best.).
Rechnung: C = 37,1; H = 6,2; N = 17,3.

Das Amylenbinitroxid krystallisirt in kleinen farblosen, rechtwinkligen, durchsichtigen Tafeln. Es ist wenig in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol löslich. Es löst sich auch in Aether und in Schwefelkohlenstoff, ist aber unlöslich in Wasser.

Das Amylenbinitroxid nimmt besonders dadurch unser Interesse in Anspruch, dass es bis jetzt der einzige, durch direkte Vereinigung

---

1) So nennt der Verf. die so häufig als 1 atomiges Radikal auftretende Atomgruppe NO_4.

des Nitroxins mit einer organischen Substanz ohne Elimination von Wasserstoff entstandene Körper ist.

Für sich in einem trocknen Rohre erhitzt, zersetzt sich die neue Verbindung bei genau 95° in ein Gas und in eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Beim Erhitzen derselben mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160° bildet sich Nitroxinwasserstoff (NO_3HO). — Das oben erwähnte, in den alkoholischen Waschflüssigkeiten des Amylenbinitroxids enthaltene Oel, wurde durch Verjagen des Alkohols im Wasserbade, Waschen des Rückstands mit Wasser und Trocknen erhalten. Es ist bernsteingelb, schwerer als Wasser und unlöslich in demselben. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen passen am besten auf ein Gemisch äquivalenter Mengen $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ und $(C_{10}H_{11})NO_6$.

Wird die Flüssigkeit auf 95° erhitzt (die Temperatur, bei welcher sich das $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ zersetzt) so tritt Zersetzung und freiwillige Erhitzung bis auf 170° ein; hierbei destillirt der grösste Theil der Masse als Flüssigkeit über. Aus dem Destillat konnte durch Rectification ein fast constant bei 160° siedender Theil abgeschieden werden. Dieser zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Salpetersäure-Amyläthers $[(C_{10}H_{11})(NO_4)]O_2$.

Dieser Aether findet sich auch unter den beim Erhitzen des krystallisirten Amylenkörpers für sich entstehenden Produkten. Da das Amylen weder auf Stickoxydul noch auf Stickoxyd einwirkt, so kann es dazu dienen, um die geringsten Spuren von Nitroxin in diesen Gasen nachzuweisen. Ein Stickoxyd, das mit Amylen keine Krystalle bildete, liess sich nur dadurch erhalten, dass man gewöhnliches Stickoxyd in concentrirter Eisenvitriollösung absorbirte und dann durch Erhitzen der Lösung wieder austrieb. Das Amylen befand sich hierbei in einem Gefässe, aus dem vorher durch CO_2 alle Luft ausgetrieben worden war. —

Naphtalin und Nitroxin. Das Naphtalin verhält sich in vielen Beziehungen wie ein Olefin. Es vereinigt sich direkt mit 2 Atomen Chlor [1]), verbindet sich gleich Aethylen, mit dem Anhydrit, wie mit

1) Der Verfasser gedenkt später zu zeigen, dass die vielen dem Typus $C_{20}H_8Cl_4$ zugehörigen Körper Nichts gegen die 2 Atomigkeit des $C_{20}H_8$ beweisen.

dem Hydrate der Schwefelsäure und vertritt endlich im Naphtalamin $(C''_{20}H_8,H)N$ [1]) zwei Atome Wasserstoff. Von diesen Betrachtungen ausgehend, hat G. versucht, NO_4 und $C_{20}H_8$ direkt zu vereinigen, aber ohne Erfolg. es entstand $C_{20}H_7(NO_4)$. —

Auch die Vereinigung des C_4H_4 mit $2NO_4$ ist bis jetzt nicht gelungen.

Ueber Zinkmethyl.

Von J. A. Wanklyn.

(Q. J. Chem. Soc. XIII. S. 124).

Das Zinkmethyl wurde vor etwa 10 Jahren von **Frankland** entdeckt. Derselbe erhielt es durch Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in zugeschmolzenen Röhren, begegnete hierbei aber ganz unerwarteten Schwierigkeiten. Es gehen nämlich stets zwei Processe neben einander her, nämlich:

$$1)\ Zn_2 + JC_2H_3 = ZnJ + C_2H_3Zn$$
$$2)\ Zn_2 + (JC_2H_3)_2 = 2ZnJ + C_2H_3,\ C_2H_3.$$

Bei niederer Temperatur und Gegenwart von Aether herrscht die erste, bei höherer Temperatur und Abwesenheit von Aether die zweite Reaction vor. Setzt man nun Aether zu, um die Bildung von Methylgas möglichst einzuschränken, so tritt die Schwierigkeit ein, dass Aether und Zinkmethyl erfahrungsmässig durch Destillation nicht getrennt werden können. Ein anderer Uebelstand besteht darin, dass der zur Darstellung von Zinkäthyl so vorzügliche kupferne Apparat zur Gewinnung des entsprechenden Methylkörpers nicht benutzt werden kann, wendet man aber Glasröhren an, so müssen diese wegen der erheblichen Spannung der eingeschlossenen Dämpfe sehr enge sein.

---

1) **Guthrie**, A. W. **Hofmann** schreibt $(C'_{20}H_7, H, H)N$. Versuche mit JC_4H_5 müssen zeigen, welche Formel die richtige ist.

Herr W. hat nun die Wahrnehmung gemacht, dass eine selbst sehr concentrirte Lösung von Zinkmethyl in Aether den reinen Aether bei der Bereitung des Zinkmethyls vollkommen ersetzen kann. Hierdurch war der Weg zur Darstellung ätherfreien Zinkmethyls gegeben: Man bereitet in der gewöhnlichen Weise ein Gemisch von Zinkmethyl mit Aether, erhitzt dieses mit einer frischen Menge Zink und Jodmethyl und erhält so ein an Zinkmethyl reicheres Produkt.

In dieser Weise fortfahrend, kann man es bald dahin bringen, dass die Menge des Aethers gegen die des Zinkmethyls verschwindend klein wird.

Die Digestionen wurden alle in Glasröhren und bei der Hitze des siedenden Wassers vorgenommen. Im Verlaufe der Operation wurden die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet, um die gebildeten Kohlenwasserstoffgase herauszulassen. Vor der letzten Destillation wurde einmal mit blossem Zink (ohne Jodmethyl) digerirt

Die Eigenschaften des vom Verfasser erhaltenen Zinkmethyls stimmten im Wesentlichen mit den von Frankland angegebenen überein. Nur die von diesem erwähnte giftige Wirkung der Dämpfe konnte nicht bemerkt werden. Im Zustand der Reinheit und bei Luftabschluss kann es ohne Zersetzung bis auf wenigstens 200° erhitzt werden; erst bei etwa 270° fängt es an, in Zink und Kohlenwasserstoff zu zerfallen.

Die Analyse der Verbindung wurde nach der schon von Frankland angewandten Methode ausgeführt.

I. 0,gr.1134 gaben bei der Zersetzung mit Wasser eine Menge Methylwasserstoff, dessen Volum, auf 0mm.,76 Druck, 0° Temperatur und den Zustand der Trockenheit reducirt, 48cc.,77, dessen Gewicht also: 0gr.,0349 betrug oder 30,9% vom Gewichte der Substanz.

Ein zweiter Versuch gab dasselbe Resultat. Die Theorie verlangt 33,5% MeH. Frankland hatte 28,9% erhalten.

Eine nach Gay-Lussac's Methode bei 100° (der Siedpunkt liegt zwischen 50° und 60°) ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab die Zahl 3,291. Die Rechnung verlangt unter der Voraussetzung, dass $Zn_2(C_2H_3)_2$ gleichwie $Zn_2(C_4H_5)_2$ als Dampf denselben Raum ausfüllt, wie O_4, die Zahl: 3,299. —

Zum Schlusse macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass,

wenn man die gleichen Raumerfüllung entsprechenden Formeln der Verbindungen der Alkoholradikale mit Zink, Quecksilber und Wasserstoff und den entsprechenden Aether mit einander vergleicht, die Metalle nicht als Vertreter des Wasserstoffs, sondern als solche des Sauerstoffs erscheinen. Als Beispiele mögen die folgenden Verbindungen dienen:

Zinkmethyl	Methyl-Wasserstoff	Methyläther
$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} Zn_2$	C_2H_3, H	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf mit Aether gemischtes Jodmethyl.

Von J. A. Wanklyn und F. Buckeisen.

(Ebendaselbst Seite 140.)

Reines Methyl ist noch nicht dargestellt worden. Die Elektrolyse essigsaurer Salze liefert ein unreines, wahrscheinlich Methyläther, enthaltendes Gas; bei der Zersetzung des Jodmethyls mit Zink erhält man das Methyl mit Sumpfgas gemischt. Die Verf. versuchten desshalb, ob sich durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl das Radikal rein erhalten lasse.

Das verwandte Jodmethyl siedete constant bei 43° C.

Jodmethyl, Aether und Natrium wurden in ein Glasrohr eingeschlossen und kurze Zeit auf 100° erwärmt. Man liess alsdann das offenbar theilweise unter Mitwirkung des vorhandenen Wassers entstandene Gas heraus, schmolz das Rohr wieder zu und setzte die Digestion bei 100° fort.

Das jetzt gebildete Gas wurde über heissem Wasser aufgefangen, eine Nacht mit dem Wasser in Berührung gelassen und dann nach Bunsens Methode analysirt. 100 Vol. enthielten:

Aethylen	9.3
Stickstoff	2.4
Rest	88.3.

Der Rest von 88.3% bestand grossentheils aus Methylwasserstoff, enthielt aber ausserdem noch einen Kohlenwasserstoff von höherem Kohlenstoffgehalt, dessen Natur nicht ermittelt werden konnte. Die 88.3 Vol. Mischung brauchten 215.7 Sauerstoff zur Verbrennung und gaben 109.1 CO_2. Um zu erfahren, ob sich freies Methyl unter dem Gasgemische befinde, wurde eine neue Menge dargestellt und mit ausgekochtem starkem Alkohol geschüttelt. Das absorbirte Gas wurde durch Kochen wieder ausgetrieben und analysirt. Es hätte bei Gegenwart von Methyl sehr reich an diesem sein müssen, nichts destoweniger fand man Zahlen, welche dafür sprachen, dass es nur Sumpfgas war. Es ergab sich nämlich:

Contraction = 10.31, Kohlensäure 5.27.

Ueber krystallisirtes Kalium und Natrium.

Von Ch. E. Long.

(Q. J. Ch. Soc. XIII. 122.)

Eine Verbrennungsröhre von etwa 2 Ctm. Weite und 80 Ctm. Länge wird an einem Ende zugeschmolzen und an einem um $^1/_3$ der Länge von diesem abstehenden Punkte etwas verengt. In diese Verengung steckt man einen kleinen Trichter in der Art, dass er nur mit dem Rande aufliegt. In die Mündung des Trichters ist ein in der Mitte mit einem kleinen Ausschnitte versehenes concaves Stück Drahtnetz eingefügt.

Man bringt nun das mechanisch gereinigte Metall in den oberen Theil der vorher mit trocknem Leuchtgas gefüllten Röhre und schmilzt diese zu. Um ebenfalls vorhandenen Sauerstoff zu entfernen, wird nun das Metall geschmolzen, oberhalb des Trichters etwas ausgebreitet und mehrere Tage sich selbst überlassen. Alsdann wird es abermals geschmolzen, durch das Filter in den unteren Theil der Röhre gegossen und dort eingeschmolzen. Um nun sichtbare Krystalle zu erhalten schmilzt man das Metall, lässt es sich abkühlen, bis sich feste Punkte an der Oberfläche zeigen, und giesst den flüssigen Theil rasch

ab. In dieser Weise erhaltene Präparate hatten nach 18 Monaten noch Nichts von ihrem Metallglanze verloren.

Das Natrium bildet grosse, wahrscheinlich dem quadratischen System angehörige Octaeder von herrlichem rosenfarbigem Schimmer. Da die Flächen stets gestreift sind, konnte keine Messung durch Reflexion ausgeführt werden. Nur die Kantenwinkel an der Spitze konnten gemessen werden.

Man fand folgende Werthe:

		1	2	3
Krystall I.	Fläche a	49.°8	50.°0	50.°5
„	„ b	50.°5	50.°0	49.°5
„ II.		49.°5	50.°0	49.°5.

Das Kalium hat einen grünlichen oder grünlich blauen Schimmer [1]). Die Krystalle sind stumpfe, zum quadratischen System gehörige, Octaeder, deren Flächen mit einem Netzwerk feiner Linien bedeckt sind. Die Messungen der Kantenwinkel ergaben folgende Resultate:

Winkel an der Basis:	α	52.°0	52.°0	52.°0
	β	52.°0	52.°0	52.°0
Winkel an der Spitze:	γ	75.°5	75.°8	76.°0.

Die schön grüne Farbe des Kaliumdampfes kann wegen gänzlicher Abwesenheit von Sauerstoff in der Röhre leicht durch Verflüchtigung eines kleinen Theils des Metalls beobachtet werden. D.

Beitrag zur Geschichte der Zimmtsäure.

Von Howard.

(Q. J. Ch. Soc. XIII. S. 135).

Der Verfasser stellte die zu seinen Versuchen dienende Säure in der gewöhnlichen Weise aus flüssigem Storax dar. Als das Rohpro-

---

1) Es muss hier bemerkt werden, dass das Kalium in Berührung mit Kohlenoxyd geschmolzen wurde, mit welchem es sich bekanntlich verbindet.

dukt nach der von einigen Chemikern empfohlenen Methode durch Destillation gereinigt werden sollte, wurde ein grösstentheils flüssiges Destillat neben einer geringen Menge Benzoesäure erhalten. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass Zimmtsäure nur bei sehr rascher Destillation theilweise unzersetzt verflüchtigt werden kann.

Bei genügend langsamer Destillation wird Nichts als das erwähnte flüssige Produkt erhalten, welches sich bei näherer Prüfung als fast reines Cinnamol herausstellte. Der Siedepunkt blieb constant bei 145° C., bis der grössere Theil überdestillirt war; alsdann stieg die Temperatur rasch und es blieb Metacinnamol zurück. Durch Behandeln der Flüssigkeit mit Brom wurde das charakteristische Zweifach-Bromcinnamol erhalten. Beim Erhitzen derselben in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200° wurde sie ganz in eine glasige Masse von Metacinnamol verwandelt, welches durch stärkeres Erhitzen wieder in Cinnamol überging.

Aus allem dem geht hervor, dass bei einer ihrem Siedepunkte naheliegenden Temperatur, die Zimmtsäure in Cinnamol und Kohlensäure zerfällt:

$$C_{18}H_8O_4 = C_{16}H_8 + C_2O_4.$$

Diese Darstellungsmethode des Cinnamols ist der gewöhnlich gebräuchlichen (Destillation der Säure mit Kalk oder Baryt) weitaus vorzuziehen; sie liefert $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Gewichte der angewandten Zimmtsäure eines ganz benzolfreien Produkts. Das nach der erwähnten älteren Methode erhaltene Cinnamol enthält so viel Benzol, dass einige Lehrbücher als Siedepunkt des ersteren 89° C. angeben. Auch reiner zimmtsaurer Kalk liefert bei der trocknen Destillation ein von Benzol ganz freies Präparat.

Wird das rohe, aus Zimmtsäure oder dem Kalksalze erhaltene Cinnamol mit Wasser destillirt, so bildet sich nur wenig Metacinnamol; der alsdann bleibende Rückstand liefert beim Ausziehen mit heissem Alkohol eine aus diesem in perlglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz, welche nach der Formel $C_{28}H_{12}$ zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Berechnet
C =	93.2 — 93.8	93.3
H =	7.1 — 6.9	6.7

Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

Der krystallisirte Kohlenwasserstoff verbindet sich bei gelinder Wärme mit Brom zu einer in Alkohol selbst in der Hitze nur wenig löslichen Substanz. Diese setzt sich beim Erkalten der Lösung in schwach röthlichen Schuppen ab. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{28}H_{12}Br_2$.

Gefunden: C = 49.6, H = 3.7, Br = 47.1 und 47.5

Berechnet: C = 49.4, H = 3.5, Br = 47.1.

Ein dem beschriebenen in jeder Beziehung ähnlicher Kohlenwasserstoff wurde von Laurent bei der trocknen Destillation des Sulfobenzoyl-Wasserstoffs erhalten und „Stilben" genannt. Die Zersetzung des Sulfobenzoyl-Wasserstoffs geht nach der folgenden Gleichung vor sich:

$$8C_{14}H_6S_2 = 2C_2S_4 + 6HS + 2C_{28}H_{12} + C_{52}H_{18}S_2$$

Stilben „Thionessal".

Zum Vergleich stellte der Verf. einiges Stilben nach Laurent's Methode dar; es unterschied sich in keiner Weise von dem Abkömmling der Zimmtsäure.

Die Verwandlung der Zimmtsäure in Stilben ist offenbar das Resultat eines verwickelten Processes, der sich vor der Hand durch keine Gleichung ausdrücken lässt.

Die Untersuchung wurde in Hofmann's Laboratorium angestellt. D.

Ueber Dibrombernsteinsäure und über die künstliche Darstellung der Weinsäure.

Von W. H. Perkin und B. F. Duppa.

(Q. J. of Chem. Soc. VIII, 2, pag. 102).

Schon vor einiger Zeit [1]) haben die Herrn P. und D. die Vermuthung ausgesprochen, dass zwischen Bernstein-, Aepfel- und Weinsäure eine ähnliche Beziehung bestehe, wie zwischen Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure:

---

1) Phil. Mag. April 1859.

Essigsäure	$C_2H_4\Theta_2$	Bernsteinsäure	$C_4H_6\Theta_4$
Glycolsäure	$C_2H_4\Theta_3$	Aepfelsäure	$C_4H_6\Theta_5$
Glyoxylsäure (Debus).	$\Theta_2H_4\Theta_4$ [1])	Weinsäure	$\Theta_4H_6\Theta_6$

Von dieser Hypothese ausgehend, nahmen sie sich vor, die Brom- und die Dibrombernsteinsäure darzustellen und zu versuchen, ob sich vermittelst Silberoxyd und Wasser das in diesen Substitutionsprodukten enthaltene Brom gegen $H\Theta$ austauschen und ob sich so vielleicht Aepfelsäure und Weinsäure erhalten lasse.

Die Verfasser haben jetzt beide substituirte Bernsteinsäuren erhalten, aber erst die Dibrombernsteinsäure näher untersucht.

Dibrombernsteinsäure kann durch direkte Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure nicht erhalten werden [2]), wohl aber in der folgenden Weise: Gleiche Volume Brom und Chlorsuccinyl ($\Theta_4H_4\Theta_2Cl_2$) werden in einer zugeschmolzenen Röhre 3—4 Stunden auf 120°—130° C. erhitzt. Es entsteht hierbei neben BrH eine ölige Flüssigkeit, unreines Dibromsuccinylchlorid. Wird dieses 1—2 Stunden lange mit dem dreifachen Volum Wasser geschüttelt, so scheidet sich eine beträchtliche Menge der neuen Säure als krystallinischer Niederschlag ab. Man befreit diesen durch Auswaschen von Salzsäure und einem sehr löslichen sauren Nebenprodukt, löst ihn in kohlensaurem Natron und fällt die filtrirte Lösung des Natronsalzes durch Zusatz von Salpetersäure. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser reine Dibrombernsteinsäure.

Die Analyse der im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

---

1) Neuerdings schreibt Debus die Glyoxylsäure $\Theta_2H_2\Theta_3$ = obige Formel — $H_2\Theta$. Vergl. Limpricht Lehrbuch S. 442.

2) Kekulé hat diese Säure dargestellt, indem er Brom bei Gegenwart von Wasser auf Bernsteinsäure in zugeschmolzenen Röhren einwirken liess. Wenn er die Menge des Wassers sehr gross nahm, so erhielt er Monobrombernsteinsäure. Die ausführliche Mittheilung, welche in den Bulletins de l'Academie royale de Belgique 2me serie, tome X, Nr. 7 erschienen ist, folgt im nächsten Heft. D. Red.

$\Theta = 17.4$; $H = 1.6$; $Br = 58.2$, die Formel
$\Theta_4(H_4Br_2)\Theta_4$ verlangt:
$\Theta = 17.4$; $H = 1.4$; $Br = 58.0$.

Die neue Säure ist schwer löslich in kaltem und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in matten Prismen anschiesst. Sie löst sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether. Sie schmeckt stark sauer und röthet Lakmus. Die Krystalle zerknistern bei schwachem Erhitzen, in höherer Temperatur werden sie unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt.

Das Kalisalz ist wenig, das Natronsalz leicht löslich.

Das Silbersalz wird als weisser in Wasser fast unlöslicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Silbersalpeter mit einer solchen des K oder Na Salzes erhalten. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel: $\Theta_4(H_2Br_2Ag_2)\Theta_4$.

Gefunden: $\Theta = 9.6$; $H = 0.6$; $Br = 43.7$; $Ag = 32.6$
Rechnung: $\Theta = 9.8$; $H = 0.4$; $Br = 44.1$; $Ag = 32.7$.

Wird das dibrombernsteinsaure Silber mit Wasser gekocht, so zersetzt es sich unter Abscheidung von AgBr und Entwicklung von Kohlensäure. Wenn man das Kochen fortsetzt, so lange sich noch Gas entwickelt, filtrirt, etwas gelöst bleibendes Silber durch Zusatz von Salzsäure abscheidet, abermals filtrirt und auf dem Wasserbade abdampft, so erhält man einen Syrup, aus dem sich nach 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure grosse Krystalle abscheiden. Diese Krystalle können durch Abwaschen mit Alkohol von der dicken Mutterlauge befreit werden, sie sind Weinsteinsäure. Zum Beweise wurde das saure Kaliumsalz dargestellt und analysirt.

Gefunden: $\Theta = 25.5$; $H = 2.8$; $K = 20.0$
Rechnung: $\Theta_4 = 25.5$; $H_5 = 2.7$; $K_1 = 20.0$; $\Theta_6 = 51.8$.

Die gleichzeitig mit der Weinsäure gebildete syrupartige Säure wurde nicht näher untersucht; die Verfasser vermuthen, dass sie Brenztraubensäure sei. Hierdurch wäre die Entwicklung von Kohlensäure bei der Zersetzung des dibrombernsteinsauren Silbers erklärt:

Weinsäure $= \Theta_4H_6\Theta_6$; Brenztraubensäure $= \Theta_3H_4\Theta_3$, Differenz: $\Theta\Theta_2 + H_2\Theta$.

Dass der von den Hrn. P. und D. geahnte Zusammenhang zwi-

schen Bernstein-, Aepfel- und Weinsäure thatsächlich besteht, darüber kann im Hinblick auf ihre eigne Arbeit und auf die von Schmitt erhaltenen Resultate kein Zweifel mehr bestehen. Es ist vielleicht nicht unnütz, die hier in Betracht kommenden Reaktionen zusammenzustellen:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_6} + 4JH = 4J + 2H_2\Theta + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_5} + 2JH = 2J + H_2\Theta + \Theta_4H_6\Theta_4 \quad \text{Schmitt}$$

$$\underset{\text{Dibrombernsteinsaures Silber}}{\Theta_4(H_2Br_2Ag_2)\,\Theta_4} + 2H_2\Theta = 2AgBr + \underset{\text{Weinsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_6}$$

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{\Theta_4(H_5Br)\Theta_4} + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}\Theta = AgBr + \underset{\text{Aepfelsäure}}{\Theta_4H_6\Theta_5}$$

D.

Miscellen.

Mitgetheilt von A. W. Hofmann

in dem Q. J. of Chem. Soc. XIII, 62. (Abgekürzt.)

Ueber die Anwendung des Fünffach-Chlorantimons zur Bereitung gechlorter Produkte.

Der Verfasser empfiehlt das $SbCl_5$ als vorzüglich geeignet zur Chlorirung mancher organischer Substanzen; besonders günstige Resultate erhielt er bei der Bereitung des Chlorkohlenstoffs ΘCl_4 und des Zweifach-Chloräthylens.

Die Darstellung des Antimonpentachlorids bietet keine Schwierigkeiten dar. Man füllt eine 2 M. lange Verbrennungsröhre mit grob gepulvertem Antimon, steckt dieselbe in geneigter Lage in die eine Oeffnung eines zweihalsigen Ballons und leitet dann durch die andere trocknes Chlorgas ein. Die Verbindung bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur und sammelt sich in dem Ballon an; die lange Lage Metall absorbirt das Chlorgas sehr vollständig.

Darstellung des Chlorkohlenstoffs ΘCl_4. Fünffach Chlorantimon und Schwefelkohlenstoff mischen sich zu einer im Anfange klaren Flüssigkeit; sehr bald tritt aber eine heftige Reaction ein nach der Gleichung:

$$\Theta S_2 + 2SbCl_5 = \Theta Cl_4 + 2SbCl_3 + S_2.$$

Als secundäres Produkt bildet sich stets etwas Chlorschwefel.

Schon bei Anwendung von etwa 50 grms. Gemisch ist die Wärmeentwicklung so bedeutend, dass man die Operation zur Vermeidung von Verlust in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben vornehmen muss.

Mischt man die beiden Substanzen in dem durch die obige Gleichung gegebenen Verhältnisse zusammen, so erhält man ein ziemlich befriedigendes Resultat, der Bildung von Chlorschwefel wegen freilich immer weniger als die theoretische Ausbeute. Ein weitaus besserer Erfolg wird erzielt, wenn man das Chlorantimon mit einem bedeutenden Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff in einer Retorte kocht und einen Strom trocknes Chlorgas durch die Mischung leitet.

Die Antimonverbindung dient alsdann nur zum Uebertragen des Chlors auf den Schwefelkohlenstoff. — Nach beendigter Reaction wird destillirt und nur das unter 100° C. Uebergehende aufgefangen. Das Destillat muss zur Entfernung von Cl_2S, ΘS_2 und $SbCl_3$ kurze Zeit mit Kalilauge gekocht werden.

Ein so dargestellter Chlorkohlenstoff stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem nach anderen Methoden erhaltenen überein. Er kocht bei 77°. Eine Chlorbestimmung ergab 92.6% anstatt 92.2% Chlor.

Darstellung von Aethylen-Bichlorid.

Man erhitzt eine kleine Menge Antimonpentachlorid in einer Retorte und leitet gleichzeitig Aethylen- und Chlorgas hindurch. Die Vereinigung erfolgt mit der grössten Leichtigkeit. Wenn die Retorte mit Aethylenbichlorid gefüllt ist, wird der Inhalt destillirt. Das unter 100° Uebergehende ist nach einmaliger Rectification rein.

Der Rückstand in der Retorte kann für eine neue Operation angewandt werden.

Ueber Zweifach-Jodmethylen.

In der Hoffnung, den Jodkohlenstoff ΘJ_4 zu erhalten, wurden (ΘHJ_3) Theile Jodoform und J_2 Theile Jod in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 140 — 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein saures Gas. Der dunkle Rückstand gab bei der Destillation mit Wasser eine schwere ölige Flüssigkeit. Diese wurde mit Kalilauge entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destillirt (bei etwa 100°). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck kochte die Flüssigkeit erst bei 180° und zersetzte sich theilweise.

Das Produkt stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei etwa 0° zu grossen krystallinischen Tafeln erstarrte. Bei der Analyse ergab es sich, dass kein ΘJ_4, sondern das von Boutlerow entdeckte Zweifach-Jodmethylen erhalten worden war.

Gefunden: $\Theta = 4.6$, $H = 0.7$, $J = 95.3$

Berechnet: $\Theta = 4.5$, $H_2 = 0.7$, $J_2 = 94.8$.

Das freie Jod hat an der Bildung des Zweifach-Jodmethylens keinen Antheil. Dasselbe wird auch durch Erhitzen des Jodoforms für sich erhalten.

Der Verf. glaubt, dass diese Darstellungsmethode der vom Entdecker angegebenen vorzuziehen sei.

Eine Erklärung des Processes zu geben, ist bis jetzt nicht gelungen. Neben dem Methylenkörper entsteht eine braune Substanz von wenig versprechendem Aeusseren.

Zweifach-Bromäthylen.

Eine Flasche von 2—3 Liter Inhalt wird mit einem Korke versehen, durch welchen ein Glasrohr bis fast auf den Boden herabgeht. Man füllt die Flasche mit Aethylen, giesst etwa 100 gr. Brom und 50 gr. Wasser hinein, setzt den Kork sofort auf und verbindet das Glasrohr mit einem mit Aethylen gefüllten Gasometer. Die Absorption geht bei gelinder Bewegung der Flasche sehr lebhaft vor sich. So oft die Reaction träger zu werden beginnt, wird frisches Brom nachgegossen, und es wird in dieser Art fortgefahren, bis eine genügende Menge der Verbindung erhalten ist.

Eine Metamorphose des Monobromäthylens C_2H_3Br.

Ein Vorrath dieser Verbindung wurde zur Aufbewahrung in ein Glasrohr eingeschmolzen. Den folgenden Tag fand man an der Stelle der leicht beweglichen Flüssigkeit eine weisse, porcellanartige, amorphe Masse, geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzte sich dieselbe unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung C_2H_3Br, es war also blos eine Veränderung in der Anordnung der Molecüle vor sich gegangen.

Die diese merkwürdige Erscheinung bedingenden Umstände konnten nicht festgestellt werden. Manchmal tritt die Umwandlung erst nach Wochen, dann aber ganz plötzlich ein. — Vor langer Zeit hat Regnault ein ähnliches Verhalten am Dichloräthylen ($C_2H_2Cl_2$) wahrgenommen.

Jodäthyl.

Hoffmann empfiehlt, die bekannte Darstellungsmethode dieser oft gebrauchten Verbindung in folgender Weise auszuführen:

Man nehme 1000 grms. Jod, 700 grms. Alkohol vom spec. Gew. 0.84 (entsprechend 83 Gew. %), und 50 grms. Phosphor.

Den Phosphor bringt man mit 1/4 des Alkohols in eine Retorte, in deren Tubulus eine grosse, mit Hahn versehene Kugelpipette eingepasst ist. Der Rest des Alkohols wird mit Jod gesättigt und vermittelst der Pipette nach und nach in die auf einem Sand- oder Wasserbade erhitzte Retorte einfliessen gelassen. Man erhält im Destillate bald Jodäthyl genug, um mit Hilfe desselben das übrig gebliebene Jod in Lösung zu bringen. Diese wird dann ebenfalls durch die Pipette in die Retorte eingeführt. Bei geeigneter Stellung des Hahns wird das Jod sofort in Jodäthyl übergeführt und ein ganz farbloses Destillat erhalten, welches nur, zur Entfernung beigemischten Alkohols, einmal mit Wasser gewaschen werden muss. — Die Ausbeute beträgt 96—98% der berechneten.

Dieselbe Methode eignet sich auch zur Darstellung des Jodmethyls und des Jodamyls. Für die Bereitung des ersteren haben sich

folgende Verhältnisse bewährt: 1000 grms. Jod, 500 grms. Methylalkohol (der unter 74° siedende Antheil), 60 grm. Phosphor. Ausbeute 94—95% der theoretischen Menge.

Dinitrotoluylsäure

wird, nach von W. Temple angestellten Versuchen erhalten, wenn man Nitrotoluylsäure mit dem 3 fachen Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zwei Tage lange digerirt. Wird die Mischung alsdann mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so krystallisirt beim Erkalten die Dinitrotoluylsäure heraus. Sie wird gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse der Säure stimmte mit der Formel: $\mathrm{C_8H_6(N\Theta_2)_2\Theta_2}$.

Das Silbersalz, erhalten (als weisser Niederschlag) beim Zusatz von Silbernitrat zum Ammoniumsalz, hat die Zusammensetzung: $\mathrm{C_8H_5Ag(N\Theta_2)_2\Theta_2}$.

Ueber Isatin.

Wenn man in der Formel des Isatins HN gegen Θ austauscht, so erhält man diejenige des Phtalsäure-Anhydrits.

$$\text{Isatin} = \mathrm{C_8H_5N\Theta_2}$$
$$\text{Phtalsäure-Anhydrit} = \mathrm{C_8H_4\Theta_3}.$$

Gestützt auf bekannte Analogien, hoffte der Verfasser diese Umwandlung vermittelst salpetriger Säure zu Stande zu bringen, zumal da einige Reactionen der beiden Körper auf einen genetischen Zusammenhang zwischen ihnen hindeuten. Sowohl Isatin als Phtalsäureanhydrit vereinigen sich leicht mit den Elementen des Wassers und bilden beziehungsweise Isatinsäure und Phtalsäure, welche beide unter der Einwirkung von Alkalien Phenylkörper liefern. Aus Isatinsäure entsteht Phenylamin, aus der Phtalsäure bildet sich Phenylwasserstoff (Benzol).

Die Versuche haben nicht die erwarteten Resultate gegeben.

Wenn feingepulvertes Isatin in seinem 10—20fachen Gewichte Wasser aufgeschlämmt und einem Strom salpetriger Säure ausgesetzt wird [1]), so wird es bald unter Gasentwicklung aufgelöst. Um die Ein-

1) Die salpetrige Säure wurde erhalten durch Erhitzen von weissem Arsenik

wirkung der reichlich gebildeten Salpetersäure auf das Zersetzungsprodukt des Isatins zu verhindern, wurde die Flüssigkeit in der Art abgedampft, dass man durch zeitweiligen Zusatz von Wasser die Säure stets in verdünntem Zustande erhielt.

Es wurden hierdurch Krystalle erhalten, welche durch Reactionen und Elementaranalyse als Nitrosalicylsäure erkannt wurden:

Gefunden: $\Theta = 45.7$; $H = 2.8$.

Berechnet: $\Theta_7 = 45.9$; $H_5 = 2.7$; $N = 7.7$; $\Theta_5 = 43.7$.

Um zu untersuchen, ob diese Säure nicht vielleicht erst beim Eindampfen unter dem Einflusse der Salpetersäure entstanden sei, wurde dasselbe erst nach Neutralisation mit einem Alkali vorgenommen. Auch so wurde Nitrosalicylsäure erhalten. Dasselbe Resultat ergab sich, als man der Mischung von Isatin und Wasser vor dem Einleiten der salpetrigen Säure erbsengrosse Marmorstückchen zusetzte, und hierdurch die Anhäufung freier Salpetersäure unmöglich machte.

Wurde die durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin erhaltene Flüssigkeit ohne Weiteres eingedampft, so entstand Trinitrophenylsäure.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Amylamin.

Wenn wasserfreies Amylamin mit einer Lösung von trocknem Schwefelkohlenstoff in trocknem Aether gemischt wird, so tritt Wärmeentwicklung ein und beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich weisse glänzende Schuppen ab, welche in Aether unlöslich sind, also mit dieser Flüssigkeit gewaschen werden können. Die Krystalle sind auch unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. In trocknem Zustande kann die Verbindung einige Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern, aber bald verflüssigt und zersetzt sie sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Dieselbe Umwandlung geht auch, nur langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; es bleibt eine Mischung von Schwefel mit einer neuen krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen, in Wasser unlöslichen Verbindung zurück.

---

mit Salpetersäure und wurde zur theilweisen Entfernung beigemischter Salpetersäure durch eine leere Waschflasche geleitet.

Die Analyse des unmittelbaren Produkts der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amylamin gab folgende Resultate [1]:

$$C = 53.3,\ H = 10.3,\ S = 25.2.$$

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C_{11}H_{26}N_2S_2$, welche verlangt:

$$C = 52.8;\ H = 10.4;\ N = 11.2;\ S = 25.6.$$

Die Reaction lässt sich durch folgende einfache Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Amylamin}}{2C_5H_{13}N} + CS_2 = \underset{\text{Neue Verbindung.}}{C_{11}H_{26}N_2S_2}$$

Die rationelle Formel der Verbindung ist: $\left.\begin{matrix}(CS)''(C_5H_{11})NH \\ ((C_5H_{11})H_3N)\end{matrix}\right\}S$

d. h. sie ist: Amylsulphocarbaminsaures Amylammonium, wie aus folgendem Verhalten derselben hervorgeht: Wässrige Salzsäure zersetzt die Krystalle in ein nach einiger Zeit erstarrendes Oel und in gelöst bleibendes salzsaures Amylamin. Das Oel, offenbar Amylsulphocarbaminsäure, lässt sich durch Aether, welcher es reichlich löst, leicht von dem Amylaminsalz trennen, es ist löslich in Ammoniak und Kali und liefert, mit Amylamin gemischt, wieder die ursprüngliche krystallinische Substanz.

Qualitative Versuche mit Aethylamin gaben ganz analoge Resultate.

Das Phenylamin zeigt ein anderes Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, als die Amyl- und die Aethylbasis.

Es liefert, wenn es so behandelt wird, wie dies oben von Amylamin angegeben wurde, eine Verbindung von der Zusammensetzung: $N_2\left\{\begin{matrix}(CS)'' \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right.$ (ein Diamin), während Schwefelwasserstoff frei wird.

$$\underset{\text{Phenylamin}}{2C_6H_7N} + CS_2 = \underset{\text{Diamin.}}{C_{13}H_{12}N_2S} + H_2S$$

---

1). Die Verbrennung wurde mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, der Schwefel wurde d. Kochen d. alkoholischen Lösung mit $AgNO_3$ als Ag_2S abgeschieden und gewogen.

Der Verfasser vermuthet indessen, dass dieses Diamin (b) nur das Zersetzungsprodukt eines vorübergehend gebildeten phenylsulphocarbaminsauren Phenylammoniums (a) sei —

$$\underset{(a)}{\Theta_{13}H_{14}N_2S_2} = H_2S + \underset{(b)}{\Theta_{13}H_{12}N_2S}$$

und dass anderseits der bei Zerfliessen des amylsulphocarbaminsauren Amylammoniums entstandene Körper wohl das Diamin

$$N_2\left\{\begin{matrix}(\Theta S)''\\(\Theta_5H_{11})_2\\H_4\end{matrix}\right.$$ sein könne.

Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Volum-Zusammensetzung des Ammoniaks.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch einen Funkenstrom zeigt sehr augenfällig die Verdichtung, welche N und H bei ihrer Vereinigung erleiden.

Das Volumverhältniss, in welchem die beiden Gase vereinigt sind, lässt sich folgendermassen veranschaulichen.

Man füllt eine in 3 gleiche Theile getheilte Röhre (von etwa 1 M. Länge und 2 Ctm. Weite) über Wasser mit Chlorgas und bringt sie sofort in ein halb mit Quecksilber, halb mit Ammoniakflüssigkeit gefülltes Kelchglas. In dieser Weise wird eine 3 — 5 Ctm. hohe Schicht dieser Flüssigkeit mit dem durch Quecksilber abgesperrten Gase in Berührung gebracht und es geht die Reaction vor sich:

$$NH_3 + 3Cl = 3HCl + N.$$

Die Zersetzung vollendet sich sehr rasch, wenn die Röhre etwas geneigt und die Lösung zum Sieden erhitzt wird. Bringt man das Rohr nach dem Erkalten in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder, und stellt man beide Niveaus auf eine Ebene ein, so findet man, dass das Stickgas sehr nahe $^1/_3$ vom Volum des angewandten Chlorgases ausfüllt. Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs als bekannt vorausgesetzt, ist hierdurch bewiesen, dass im Ammoniak 1 Vol. N auf 3 Vol. H enthalten ist.

Zur qualitativen Analyse.

Trennung von Cadmium und Kupfer. Man fällt mit

Schwefelwasserstoff und kocht die gewaschenen Sulphide mit einem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser, Rückstand: Cu_2S; Lösung enthält: SO_4Cd_2, durch SH_2 nachweisbar. 1 Mllgr. Cd konnte neben 1000 Mllgrm. Cu mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Trennung von Arsen und Antimon. Eine empfehlenswerthe Methode, um beide Metalle neben einander nachzuweisen, ist diejenige, welche auf dem ungleichen Verhalten der Wasserstoffverbindungen gegen Silbernitrat beruht. Arsen, geht als arsenige Säure in Lösung, während Antimon als Ag_3Sb gefällt wird. Das Arsen ist stets mit Leichtigkeit aufzufinden, schwieriger ist das Antimon nachzuweisen. Beim Behandeln des Niederschlags mit Salzsäure geht stets etwas Chlorsilber in Lösung, dieses wird beim nachfolgenden Zusatz von Schwefelwasserstoff gefällt und die Farbe des Schwefelantimons wird dadurch unkenntlich gemacht. Kocht man hingegen die Mischung von Ag und Ag_3Sb, nachdem sie zur Entfernung von arseniger Säure sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen worden ist, mit Weinsteinsäure, so wird ein Filtrat erhalten, in welchem SH_2 einen unverkennbaren orangenfarbenen Niederschlag hervorbringt. 1 Thl. eines der Metalle konnte neben 200 Theilen des andern mit Sicherheit erkannt werden. Grosse Mengen Substanz sind zum Gelingen der Probe nicht erforderlich; 5 Mllgr. des einen Metalls neben 500 Mllgr. des andern wurden mit Leichtigkeit nachgewiesen. —

Schwefelkohlenstoff in Leuchtgas kann mit Hilfe von Triäthylphosphin nachgewiesen werden, da dieses mit Schwefelkohlenstoff eine in prächtigen rubinrothen Krystallen sich abscheidende Verbindung hervorbringt. Bei der Destillation einer grösseren Menge von Kohlengasbenzol wurde im Anfange ein kleiner unter 65° übergehender Antheil erhalten. Dieser erstarrte mit Triäthylphosphin zu einer aus obiger Verbindung bestehenden Krystallmasse. — 4 — 5 Tropfen Triäthylphosphin wurden in Aether gelöst, die Lösung wurde in einen Kugelapparat gebracht und in diesem mit Steinkohlengas behandelt. 0,2 engl. Cub. Fuss Gas gaben eine deutlich rothe Färbung; nachdem 0,8 C. F. durchgegangen waren, war der Aether verdampft, und die Wände des Kugelapparats zeigten sich mit einem Netzwerke rubinrother Krystalle überzogen. —

(**Hofmann** hat im Londoner Leuchtgas zu verschiedenen Zeiten 15 — 24 Ctgr. ΘS_2 per Cubikmeter aufgefunden. Der Schwefel wurde aus den Verbrennungsprodukten des von SH_2 befreiten Gases als $Ba_2S\Theta_4$ abgeschieden).

Notiz.

Frankland und **Duppa** haben, nach einer von ihnen in der „Chemical Society" gemachten Mittheilung durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäther einen Körper von der Zusammensetzung $Bo(\Theta_2H_5)_3$ erhalten. ($Bo = 11$). — Derselbe ist eine Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet und mit der für Bor charakteristischen grünen Flamme brennt. Die Einwirkung des Zinkäthyls auf $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ kann als einfacher Reduktionsprocess angesehen werden; es bildet sich dabei Zinkalkoholat $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}\Theta$ [1]). D.

Ueber die Reinigung eines mit Zinn und Antimon legirten Goldes.

Von R. Warrington.

(Q. J. Ch. Soc. XIII. 31).

Ende 1857 erhielt der Verf. von verschiedenen Seiten Goldproben zur Untersuchung, welche auf dem Bruche eine krystallinische Textur zeigten, und welche so brüchig und zerklüftet waren, dass sie nicht gemünzt werden konnten. Die Analyse zweier Muster ergab folgende Resultate:

Probe I. Au 92,5 — Ag = 4,6 — Sn = 2,0 (mit einer Spur Sb) — Cu = 0,8. Summe 99,9.

Probe II. Au = 93,8, Ag = 2,2, Sb = 2,3, Sn = 1,4 (As u. Cu) = Spuren, Summe 99,7.

Man hatte vergebens versucht, die Legirung durch Schmelzen mit Salpeter brauchbar zu machen. Die Beseitigung der schädlichen

---

1) Die hier mitgetheilten Miscellen und Notizen sind auch im Septemberheft der Ann. Ch. Pharm. erschienen.

Metalle (Sn u. Sb) gelang endlich, als man, dem Rathe W.'s folgend, das Gold $^1/_2$ Stunde lang mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kupferoxyd und etwas Borax im Flusse erhielt. Die in das Gold übergegangene Menge Kupfer war geringer, als die, welche das Münzgold gesetzlich enthalten soll. D.

Ueber einige Ursachen des Verlustes edler Metalle beim Probiren.

Von G. H. Makins.

(Q. J. Chem. Soc. XIII. 97).

Herr M. hat den Russ aus dem Feuerkanale eines Kapellenofens untersucht, welcher ausschliesslich zu Goldproben benutzt worden war. Schon die mikroscopische Untersuchung liess Bleioxyd, Kupferoxydul und Silberkörnchen entdecken, auf chemischem Wege wurde auch Gold nachgewiesen. Es geht hieraus hervor, dass sich beim Kupelliren nachweisbare Mengen edler Metalle verflüchtigen. Zur quantitativen Bestimmung des Golds und Silbers wurden 2 Proben des Russes von je 50 Grains und zwei von je 100 Grains jede mit ihrem eignen Gewichte Borax und mit 400 Grains Blei zusammengeschmolzen und möglichst vollständig verschlackt. Die Schlacken waren frei von Metallkörnern. Die Reguli wurden kupellirt und quartirt. Die bei der Kupellation der ersten beiden Proben (zusammen 100 Grains) erhaltenen Körner wogen zusammen 0,089 Grains. Die der 3. und 4. Probe (zusammen 200 Grains) wogen 0,166 Gr. Es wurden also im Mittel aus 1000 Grains Russ 0,86 Au + Ag erhalten. (Die Zahlen sind corrigirt, bezüglich des in Probirblei enthaltenen Silbers).

Alle Körner zusammen wurden nun mit Salpetersäure behandelt; das zurückbleibende Gold wog 0,026, entsprechend 0,087 p. m. 1000 Thl. Russ enthielten also:

Gold . . 0,087
Silber . . 0,773.

Ein anderer Verlust bei Goldscheidungen wird dadurch herbeigeführt, dass das Gold, wie schon Berzelius gefunden hat, in salpe-

triger Säure etwas auflöslich ist. Der Verfasser hat einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, zu welchem Fehler dieser Umstand bei Goldproben Veranlassung geben kann.

Vier Quantitäten reines Gold, wie sie gewöhnlich beim Probiren angewandt werden, wurden mit den gebräuchlichen Mengen Silber und Blei zusammengeschmolzen und kupellirt. Die erhaltenen Körner wurden ausgewalzt, aufgerollt und durch Auskochen mit 2 verschiedenen Säuren geschieden. Die spec. Gew. der beiden Säuren waren beziehungsweise 1,25 und 1,35. — Die Kochungen mit der schwächeren Säure dauerten jedesmal 20, die mit der stärkeren 13 Minuten.

Nr. 1. Einmaliges Kochen in der schwachen Säure, Abwaschen mit heissem Wasser, dann einmaliges Kochen in der starken Säure.

Nr. 2. Einmaliges Kochen in der schwachen, zweimaliges in der starken Säure.

Nr. 3. Eine Kochung in der schwachen, drei in der starken Säure.

Nr. 4. Einmaliges Kochen in der schwachen, viermaliges in der starken Säure.

Die erhaltenen Röllchen wogen, das Gewicht des angewandten Goldes = 1000 gesetzt:

Nr. 1 . . . 999,6, Nr. 2 . . . 999,2 [1]), Nr. 3 . . . 998,7, Nr. 4 . . . 997,9. Die Proben fielen, wie man sieht, um so leichter aus, je öfter das Sieden mit Säure wiederholt wurde. Nun haben vielfache Versuche gezeigt, dass ein in ähnlicher Weise wie Nr. 1 behandeltes Goldröllchen sehr constant noch 1,16 per mille Silber enthält. Vergleicht man diese Zahl mit dem Unterschiede zwischen den Gewichten von I. und IV., (1,7), so ergiebt es sich, dass wenigstens 0,54 von dem Golde der Probe IV. in Lösung gegangen waren. Dass es sich hier um eine wirkliche Lösung und nicht allenfalls um ein Abreiben und Wegschwemmen feiner Goldtheilchen handelt, wurde dadurch bewiesen, dass man gebrauchtes Scheidewasser durch Zusatz

---

1) Im Original steht, offenbar durch einen Druckfehler 992.

von Salzsäure von Silber befreite und das Filtrat eindampfte. Der Rückstand gab unzweifelhafte Goldreaktionen.

Eine grosse birnförmige Flasche, in welche beständig gebrauchtes Scheidewasser eingegossen wurde, überzog sich nach und nach auf ihrer ganzen inneren Fläche gleichmässig mit Gold. Ein aufgeschlemmtes Pulver würde sich vorzugsweise an den tieferen Stellen abgesetzt haben.

Der Verf. hält es für unzweifelhaft, dass die beständigen Gewichtsverluste, welche Goldproben beim wiederholten Kochen mit Salpetersäure erleiden, durch die lösende Wirkung der salpetrigen Säure auf Gold herbeigeführt werden. Dieselbe bilde sich bei der Auflösung des Silbers, scheine jedoch erst dann auf das Gold einzuwirken, wenn das erstere bis auf Spuren entfernt sei. Auch die von vielen Probirern zur Vermeidung des Stossens der Säure zugesetzte Holzkohle gebe zur Bildung salpetriger Säure Veranlassung, wenn sie nicht sehr vollständig ausgeglüht sei. D.

Ueber die Stibäthyle und Methyle.

Von G. B. Buckton.

(Q. J. Ch. Soc. XIII. 115).

Das dem NH_3 Typus zugehörige Triäthylstibin wurde schon vor längerer Zeit von Löwig durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodäthyl erhalten. Später stellte es Hofmann durch Zusammenbringen von dreifach Chlorantimon mit Zinkäthyl dar. Löwig hat gefunden, dass sich das Triäthylstibin direkt mit 2 Atom Halogen (Cl, Br, J) verbindet. Der Verfasser hat nun versucht, die 2 Halogenatome dieser Verbindungen durch Aethyl zu ersetzen und so das Teträthylstibin und Pentäthylstibin hervorzubringen.

Das Bijodid des Triäthylstibins Sb, Ae_3J_2 bildet sich leicht, wenn grob gepulvertes Antimon mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 140° C. erhitzt wird. Es stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die unter starker Wärmeentwicklung auf Zinkäthyl einwirkt. Es bildet sich eine teigige Masse, auf welcher eine gelbliche Flüssigkeit

schwimmt. Die Destillation ist von einer starken Entwicklung eines brennbaren mit $SbAe_3$ Dampf beladenen Gases begleitet. Um die dichten Wolken von Antimonrauch einigermassen zu beseitigen, wird das Destillat unter einer Wasserschicht aufgefangen, in welche das eine ausgezogene Ende der Vorlage eintaucht. Das so erhaltene gelbliche schwere Liquidum wurde in einer Atmosphäre von Leuchtgas rectificirt. Es ging zuerst ein wenig Aether über, der entfernt wurde, der grösste Theil der Flüssigkeit destillirte zwischen 150°—170°. Der unter 160° siedende Antheil hatte die Eigenschaften des Triäthylstibins, abgesehen davon, dass die Analyse einen kleinen Ueberschuss von C und H ergab[1]).

Gefunden	I.	II.	Rechnung	
C_{12}	33,5	34,0	33,3	
H_{15}	7,2	7,4	6,9	100.
Sb	—	—	59,7	

Die von B. gegebene Beschreibung dieses Körpers stimmt im Wesentlichen mit Löwigs Angaben; den Geruch „konnte er kaum knoblauchartig nennen" — es lässt sich übrigens über Gerüche organischer Substanzen nicht streiten. — Mit Brom vereinigt sich das Triäthylstibin beim Zusammenbringen unter Wasser zu dem öligen Bibromid, mit Salzsäure liefert es unter Entwicklung von Wasserstoff das entsprechende, nicht rauchende Bichlorid (Löwig). Der zwischen 160° und 170° siedende Theil des Destillats zeigte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet nach d. Formel
		I. Probe		II. Probe	$SbAe_4$
C =	37,5	37,4	36,0	35,4	39,2
H =	7,9	8,0	7,4	7,4	8,2.

Obgleich die C und H procente noch hinter denen des Tetrāthylstibins zurückbleiben, hält es B. doch für wahrscheinlich, dass das Pentäthylstibin in der Flüssigkeit enthalten gewesen sei. Der C und H gehalt wurde durch weitere Rectification nicht erhöht, der Vf.

---

1) Siehe Note am Ende dieses Auszugs.

vermuthet, dass das Pentäthylstibin beim Erhitzen in der durch die Gleichung:

$$SbAe_5 = SbAe_3 + C_4H_4 + C_4H_5H$$

ausgedrückten Weise zersetzt werde.

Hierdurch erklärt er die bei der Destillation des $SbAe_3J_2$ mit ZnAe stattgehabte Gasentwicklung.

Dass in der Flüssigkeit ein Antimonäthyl mit mehr als 4 Atomen Aethyl enthalten war, ging auch daraus hervor, dass sie über Quecksilber mit Brom zusammengemischt, ein Gas entwickelte, von welchem bei Zusatz überschüssigen Broms wieder ein Theil verschwand. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Reaction

$$SbAe_5 + 4Br = SbAe_3Br_2 + C_4H_4Br_2 + C_4H_5H$$

vor sich ging.

Es ist merkwürdig, dass das Bichlorid des Triäthylstibins selbst beim Sieden der Mischung nicht auf Zinkäthyl einwirkt.

Wird $SbAe_3$ mit Alkohol und Schwefel gekocht, so entsteht das schon von Löwig in ähnlicher Weise dargestellte und beschriebene Sulphid $SbAe_3S_2$. Dieses wird vom siedenden wässrigen Cyankalium unter Bildung von Rhodankalium und Triäthylstibin zersetzt. Das höhere Antimonäthyl liefert beim Kochen mit Schwefel und Alkohol ebenfalls $SbAe_3S_2$, gleichzeitig aber entweicht das an seinem Geruche kenntliche zweifach Schwefeläthyl. Das Radikal $SbAe_3$ wird am besten durch Destillation des Bijodids mit Zink und Auffangen des Destillats in Wasser dargestellt.

Hofmann hat durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Triäthylphosphin einen dem sulphocarbaminsauren Ammonium analogen Körper erhalten:

$$2PAe_3 + C_2S_4 = (C_2S_2)'' \left.\begin{matrix} Ae_3P \\ Ae_4P \end{matrix}\right\} S_2.$$

Es gelang nicht, eine ähnliche Reaction mit der entsprechenden Antimonverbindung zu Stande zu bringen. Auch durch Zusammenbringen derselben mit Aethylendibromid wurden keine Resultate erzielt.

Unter einigen vom Verf. bezüglich der Salze des Tetrāthylstibins gemachten Angaben, befindet sich eine, welche von dem von Löwig Gefundenen abweicht. B. erhielt durch Vermischen der

wässrigen Lösung des Chlortetrāthylstibins mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches, in Alkohol nur wenig lösliches Salz. Der Procentgehalt desselben an Pt wurde zu 22,3 bestimmt, übereinstimmend mit der Formel $SbAe_4$ Cl, $PtCl_2$, welche 22,0% verlangt. Löwig hatte durch Zersetzung von $SbAe_4$ J mit Sublimat in wässriger Lösung und Abfiltriren des niedergeschlagenen $SbAe_4$ J, 3HgJ eine Lösung von $SbAe_4Cl$ und aus dieser vermittelst Platinchlorid ein Doppelsalz von der Formel $2(SbAe_4Cl)$, $3PtCl_2$ erhalten, welches gelb, krystallinisch und in Wasser und Weingeist ziemlich löslich war.

Einwirkung des Zinkmethyls auf das Bijodid des Trimethylstibins.

In Erwägung, dass das „Methylmolekül eine einfachere Structur hat [1]," als das des Aethyls, hoffte der Verfasser, ein unzersetzt destillirbares Pentamethylstibin zu erhalten. Durch Erhitzen von metallischem Antimon mit Jodmethyl auf 140° C. bildet sich die Verbindung $SbMe_3$ J_2 in schönen Krystallen. Die Krystalle wurden in einer Retorte vorsichtig mit Zinkmethyl vermischt. Nachdem die anfängliche heftige Einwirkung nachgelassen hatte, wurde durch Erwärmen auf 100° das überschüssige Zinkmethyl und der Aether ausgetrieben; die zurückbleibende feste Masse wurde dann auf dem Sandbade destillirt. Die so erhaltene, schwach gefärbte, schwere Flüssigkeit wurde mit Wasser und verdünnter Säure geschüttelt und auf dem Wasserbade in einer Atmosphäre von Leuchtgas rectificirt.

Man fing das Destillat in Bruchtheilen auf, welche beziehungsweise zwischen 80°—86°, 86°—96°, 96°—100°, übergingen.

Alle Proben waren ölige Flüssigkeiten von schwachem Geruch, unmischbar mit Wasser und schwerer als dieses. Sie entzündeten sich an der Luft nicht von selbst, und gaben auch keine weissen Dämpfe aus. Auf eine heisse Platte getropft, entzündeten sie sich jedoch.

---

1) Die einfache Constitution des Methyls berechtigte nicht zu dieser Erwartung; denn das Wasserstoffmolekül ist gewiss noch einfacher und doch ist z. B. JH weniger beständig als JAe. Wie beständig sind die organischen Ammoniumoxydhydrate gegenüber dem $(NH_4H)O_2$.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	I.		II.	III.	
Ueberdestillirt zw.	80°—86°		86°—96°	96°—100°	
C	22,0	21,2	26,9	30,2	31,6
H	5,1	5,2	5,9	6,8	7,0

Berechnet für:

	$SbMe_3$	$SbMe_4$	$SbMe_5$
C	20,7	25,4	29,5
H	5,2	6,3	7,4
Sb	74,2	68,4	63,2
			100.

Die Zusammensetzung von Nr. 1 stimmt nahezu mit der des Trimethylstibins; beide Verbindungen unterscheiden sich jedoch dadurch, dass die letztere sich an der Luft von selbst entzündet. Die Zusammensetzung der Proben II. und III. spricht für die Existenz eines Penta- und vielleicht auch eines Tetramethylstibins. Der Verf. macht jedoch hier die Bemerkung, dass das Zinkmethyl in hoher Temperatur nicht, gleich dem Zinkäthyl, Gase, sondern mit russender Flamme brennende Kohlenwasserstoffe gebe [1]). Er vermuthet, dass das Methyl sich dabei stark condensire und in Körper von hohem Siedpunkte verwandle. Er glaubt übrigens, wenigstens die Existenz höherer Antimonmethyle und Aethyle nachgewiesen zu haben.

Notiz zu vorstehender Abhandlung.

Hr. Buckton berechnet unbegreiflicherweise die theoretische Zusammensetzung seiner Verbindungen mit dem alten Berzelius'schen Atomgewicht des Antimon Sb = 129,0°. Legt man das Schneider'sche, 120,0 zu Grunde, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung der wichtigsten hier in Betracht kommenden Verbindungen folgendermassen:

---

1) Wanklyn findet, dass reines ZnMe erst über 270° und dann in Gase und Metall zerlegt werde. B.'s Erfahrungen beziehen sich ohne Zweifel auf ein Gemisch d. ZnMe mit Aether. (Siehe d. Zeitschrift III. 590).

Ae_3Sb		Ae_4Sb		Me_3Sb		Me_5Sb	
C_{12}	34,8	C_{16}	40,7	C_6	21,8	C_{10}	30,8
H_{15}	7,2	H_{20}	8,5	H_9	5,5	H_{15}	7,7
Sb	58,0	Sb	50,8	Sb	72,7	Sb	61,5

Wenn man die Resultate des Verf. mit diesen Zahlen vergleicht, so verschwinden die von ihm scheinbar gefundenen Ueberschüsse an Kohlenstoff. D.

Apparat zur fractionirten Destillation in Kohlensäuregas.

Von Buckton.

Eine tubulirte Glasglocke wird mit dem weiteren Ende nach oben, auf einem geeigneten Gestelle befestigt. Dieselbe wird mit einer dreifach tubulirten, aufgeschliffenen Schieferplatte bedeckt. Zwei Oeffnungen dienen zum Durchleiten des Gases, durch die dritte geht der engere, ausgezogene Hals einer bauchigen zweihalsigen Vorlage, durch deren andere Mündung die Retorte luftdicht eingefügt ist. Im Inneren der Glocke befindet sich ein Tischchen, auf welches die zur Aufnahme des Destillats bestimmten Gläser gestellt werden. Das Tischchen wird von einem Glasstabe getragen, der durch einen den Hals der Glocke verschliessenden Kork in der Art hindurchgeht, dass er zwar luftdicht schliesst, aber doch von aussen gedreht und verschoben werden kann.

Mittheilungen aus dem Gebiete der pharmazeutischen Chemie.

Von W. Engelhardt.

(Eingesandt am 20. August).

1) Ueber ferrum sulphuratum via humida paratum.

Wenn man ein Eisenoxydulsalz mittelst Schwefelammonium fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet, so wird man nach dem Trocknen wesentlich Eisenoxydhydrat haben. Besser wird er schon gegen Oxy-

dation geschützt sein, wenn man das Eintrocknen in einer Schale unter fortwährendem Umrühren mit einer Pistille und öfterem Besprengen mit Schwefelammonium ausführt; aber beim Aufbewahren oxydirt sich dieses Sulfür doch nach einiger Zeit, besonders an feuchter Luft. Um daher in der Rezeptur dem Arzte dieses Präparat in richtiger Beschaffenheit zu liefern, bereitet man es am besten ex tempore und trocknet den Niederschlag sogleich mit Zucker ein, da es doch wohl nur als Pulver gegeben wird, oder vermischt es sogleich mit den Ingredienzien einer Pillenmasse, im Falle es in dieser Form angewendet werden soll. Zur Darstellung verwendet man am besten oxydfreien reinen Eisenvitriol, und da 1 Aequivalent desselben = 139 auch 1 Aequivalent Eisensulfür FeS = 44 gibt, so hat man für je 1 Gran des verordneten Eisensulfür $3^1/_5$ Gran reinen krystallisirten luftrockenen Eisenvitriol zu nehmen. Man löse ihn im 20—30fachen Gewicht heissen destillirten Wassers und setze dieser Lössug in einem Becherglase noch heiss so lange Schwefelammonium hinzu als ein Niederschlag erfolgt, ohne einen zu grossen Ueberschuss hinzuzufügen. Man lasse nun in der Wärme den schwarzen Niederschlag sich absetzen, giesse dann die überstehende Flüssigkeit mit Vorsicht ab, um nichts von dem Niederschlag zu verlieren, und vermische denselben dann sogleich mit der vorgeschriebenen Menge Zucker und bringe es unter fortwährendem Reiben auf dem Dampfbade zur Trockene. Das durch die Zerlegung sich bildende schwefelsaure Ammoniak wird durch das einmalige Abgiessen der Flüssigkeit zur Genüge entfernt und der Ueberschuss von Schwefelammonium verliert sich beim Eintrocknen.

2) Plumbum nitricum.

Wenn man dieses Salz durch Auflösen von Bleiglätte in reiner verdünnter Salpetersäure eines spec. Gew. von 1,10 darstellt, indem man die Glätte bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit der Säure digerirt, bis sie damit gesättigt ist, so kann dieselbe kupferhaltig sein, wenn die Glätte Kupferoxyd enthielt. Man sollte glauben, diesen Kupfergehalt durch Eintauchen einer Bleistange entfernen zu können, wie es bei Bleiessig geschieht; allein die Wirkung des metallischen Bleies auf diese Lössung ist eine andere: Die Flüs-

sigkeit trübt sich und setzt bald weisse krystallinische Massen eines basischen Salzes ab, während eine abfiltrirte Probe mit Reagentien sich ebenso kupferhaltig erweist wie vorher.

Wenn man daher keine kupferfreie Bleiglätte besitzt, so muss man sie vorher mit Aetzammoniak digeriren, um den Kupfergehalt zu entfernen. Uebrigens kann auch durch Krystallisation ein kupferfreies Bleinitrat erhalten werden, wenn man die Krystalle sorgfältig von der anhängenden Mutterlauge trennt, da nur in dieser das leichtlösliche Kupfernitrat sich befindet.

Zu bemerken ist, dass die Lösung des salpetersauren Bleioxyds auch dann eine sauere Reaction zeigt, wenn sie in gelinder Wärme kein Bleioxyd mehr aufnimmt; wollte man etwa mit einem Uebrschuss von Glätte zum Kochen erhitzen, so würde sich ebenfalls leicht basisches Salz bilden, besonders wenn die Säure eine grössere Concentration hat.

3) Kochsalz, ein Scheidungsmittel.

Im „neuen Jahrbuch für Pharmazie, 1855 S. 203 habe ich schon einmal Mittheilung gemacht über die Anwendung des Chlornatriums zur Abscheidung des

Essigäthers

nach der Destillation, ohne weitere Anwendung von Chlorcalcium.

Seither habe ich dieses Verfahren immer mit gleich günstigem Resultat befolgt, nur mit der Abänderung, dass der Essigäther nach der Abscheidung keiner weiteren Rectification unterworfen wird, da diess überflüssig ist.

Das ganze Verfahren besteht in Folgendem:

Die Destillation des Essigäthers geschieht durch Erhitzen einer Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Essigsäure in Mengenverhältnissen, wie sie in Mohr's Commentar zur preussischen Pharmakopoe empfohlen sind in einer Retorte mit Liebig'schem Kühler verbunden. Das Destillat wird dann zuerst mit gebrannter Magnesia neutralisirt, hierauf mit gleichen Gewichtstheilen Wasser vermischt, wodurch eine gleichmässige Flüssigkeit entsteht; es wird hierauf so viel Kochsalz hineingethan, als sich nach wiederholtem Umschütteln noch auflöst. Schon beim Einbringen des Kochsalzes, noch

mehr aber bei ruhigerem Stehen trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, eine untere schwere, welche eine Lössung des Kochsalzes in verdünntem Weingeist, und eine obere leichtere, welche beinahe absoluter Essigäther ist. Man stellt nun 12 Stunden bei Seite, und zieht dann mittelst eines Hebers die ätherische Schichte in eine Flasche ab. Dieser Essigäther hat ein spez. Gewicht von 0,89 und löst sich in nicht weniger als 7 Gewichtstheilen Wasser. — Das rohe Destillat enthält, nämlich ausser Essigäther auch Weingeist und mit überdestillirte Essigsäure; letztere wird durch die Magnesia gebunden, beim Vermischen mit Wasser löst sich wegen des Weingeistgehaltes der Essigäther darin; das Kochsalz bewirkt die Abscheidung desselben, indem es mit dem verdünnten Weingeist eine Lössung bildet, worin der Essigäther nicht lösslich ist.

Ebenso ist es möglich durch Anwendung von Chlornatrium bei der Darstellung des

Acetons

dieses nur einer einzigen Rectification unterwerfen zu müssen.

Wenn man nämlich das Destillat, welches durch Erhitzen von essigsaurem Kalke oder Natron in einer Retorte erhalten wird, und welches wesentlich aus Aceton, Wasser und Brandöl (dem s. g. Dumasin) besteht, mit Kochsalz schüttelt, so lange sich noch davon auflöst, so trennt sich die Flüssigkeit sogleich in 2 Theile, die untere eine wässerige Kochsalzlösung, die obere Aceton, in welchem das Brandöl gelöst ist und ihm eine gelbe Farbe ertheilt. Man hebt diese leichte Flüssigkeit, deren vollständige Abscheidung man durch 12stündiges ruhiges Stehen bei gelinder Wärme befördern kann, ab und unterwirft sie für sich bei gelinder Hitze im Dampfbade der Destillation, so lange die bei 55° C. siedende Flüssigkeit ein farbloses Destillat liefert; im Rückstand bleibt das Brandöl nebst etwas Aceton, welches man zwar auch überziehen kann, aber es hat dann eine gelbliche Farbe. Dieses Destillat verhält sich durch spec. Gew. und Siedepunkt als Aceton, wie es zum medicinischen Gebrauch hinreichend rein ist.

Chemisch-analytische Beiträge.

Von Heinrich Rose.

Pogg. Ann. CX. 292, 411.

II. Verschiedene Trennungsmethoden.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde.

Man pflegt diese beiden Basen durch Ammoniak zu trennen, jedoch ist diese Trennung sehr unangenehm, da beim Zutritt der Luft sich kohlensaurer Kalk abscheidet, und man desshalb die gefällte Thonerde stets noch einmal auflösen muss, um sie noch einmal von dem mitgefällten Kalk zu trennen.

Nach dem Verf. kann man durch eine sehr einfache Vorsichtsmaassregel alle Ungenauigkeiten und alle Unannehmlichkeiten bei dieser Trennung vermeiden, und ein sehr genaues Resultat erzielen. Nachdem man nämlich die Thonerde durch Uebersättigen mit Ammoniak gefällt hat, bringt man das ganze bis zum leisen Kochen und unterhält dasselbe so lange bis kein Geruch nach freiem Ammoniak mehr zu bemerken ist. Es wird dadurch die Thonerde vollständig gefällt und man braucht kein Schwefelammonium anzuwenden. Man kann nun das Filtriren der Thonerde nach Bequemlichkeit vornehmen, beim Kochen wird aller gebildete kohlensaure Kalk durch das vorhandene ammoniakalische Salz zersetzt, und nach dem Kochen kann sich, da die Lösung nicht mehr ammoniakalisch ist, kein kohlensaurer Kalk wieder bilden. Es versteht sich von selbst, dass die Lösung soviel Chlorammonium oder ein anderes ammoniakalisches Salz enthalte, dass die Zersetzung alles kohlensauren Kalkes möglich wird.

Es tritt hierbei aber oft ein unangenehmer Umstand ein. Wenn gefällte Thonerde längere Zeit in der Flüssigkeit, aus der sie gefällt ist, gekocht worden ist, wird sie oft so gelatinös, dass man sie unmöglich auf die gewöhnliche Weise auswaschen kann. Es gelingt dies jedoch sehr gut nach Schafgotsch, wenn man sie auf folgende Weise behandelt: Wenn sie auf dem Filter ist, lässt man sie vollständig abtropfen, und bringt sie mit dem Trichter in den Trockenschranke, worin man sie bei gelinder Hitze so lange trocknen lässt, bis, wenn

man das Papier des Filters gegen die Thonerde drückt, dieses eben noch benetzt wird. Jetzt lässt sie sich mit heissem Wasser sehr gut und vollkommen auswaschen. — Die so erhaltene Thonerde löst sich wie alle heiss gefällte Thonerde, schwer in Chlorwasserstoffsäure.

Kleine Mengen von Kalkerde können von der Thonerde durch Zusatz von Weinsäure und Fällen als oxalsaure Kalkerde in ammoniakalischer Lösung getrennt werden. Man hat jedoch hierbei die Unannehmlichkeit, dass man die Thonerde nur durch Abdampfen der ganzen Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstandes bestimmen kann.

Trennung der Thonerde von der Magnesia.

Die Trennung der Magnesia von der Thonerde ist nach dem Verf. am besten ebenso wie die der Kalkerde von der Thonerde durch Kochen mit Ammoniak auszuführen. Die Trennung ist nicht ganz vollkommen, es bleiben stets Spuren von Magnesia bei der Thonerde, doch sind dieselben so unbedeutend, dass die Methode bei weitem den gewöhnlichen Trennungen mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak oder mit Schwefelammonium vorzuziehen ist.

Will man in einem Gemenge von Thonerde, Kalkerde und Magnesia die beiden letzteren schnell finden, so fügt man zur Lösung Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammoniak, fällt die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde und darauf die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Die Thonerde ist aber in dieser Lösung nur mit grosser Schwierigkeit zu bestimmen.

Trennung der Strontianerde von der Kalkerde.

Um diese Trennung auszuführen, hält der Verf. die Methode von Stromeyer, die Basen als salpetersaure Salze durch absoluten Alkohol zu trennen für die beste, nur wendet er statt des absoluten Alkohols, von dem 8500 Theile einen Theil salpetersaure Strontianerde auflösen, ein Gemenge desselben mit einem gleichen Volumen Aether an, von dem erst 60000 Theile einen Theil auflösen.

Man kann auch die Basen der schwefelsauren Salze trennen, wenn man die Fällung durch ein schwefelsaures Alkali (am besten durch schwefelsaures Ammoniak, etwa 50 Th. in 200 Th. Wasser

gelöst auf 1 Theil des Strontiansalzes) bewirkt. In einer solchen Lösung ist die schwefelsaure Strontianerde vollständig unlöslich, während die Lösung eines Kalksalzes damit sowohl kalt wie beim Kochen vollständig klar bleibt. Natürlich muss der Niederschlag der schwefelsauren Strontianerde, der theilweise aus solcher, theilweise aus einem unlöslichen Doppelsalz derselben mit schwefelsaurem Ammoniak besteht, mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ausgewaschen werden.

In dem Niederschlag, der zum Vertreiben des schwefelsauren Ammoniaks stark geglüht werden muss, bildet sich etwas Schwefelstrontium, man muss dann mit verdünnter Schwefelsäure befeuchten, und noch einmal glühen.

Die zuerst angegebene Trennungsmethode ist jedoch bei weitem vorzuziehen, und muss, wenn möglich, immer angewandt werden.

Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und von der Magnesia.

Diese Trennungen werden ganz so ausgeführt, wie die der Kalkerde und der Magnesia von der Thonerde, auch hier wie bei der Thonerde können Spuren von Magnesia beim Eisenoxyd bleiben, während die Trennung von der Kalkerde vollständig ist.

Kleine Mengen von Kalkerde und von Magnesia trennt man auch hier am besten, in dem man Kalk und Magnesia aus einer ammoniakalischen Lösung, in der das Eisen durch Weinsteinsäure unfällbar gemacht ist, als oxalsaure Kalkerde und als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Man hat hier den Vortheil von der ähnlichen Trennung der Thonerde von Kalkerde und Magnesia, dass man das Eisen durch Schwefelammonium aus dieser Lösung als Schwefeleisen fällen und so bestimmen kann.

Bestimmung des Mangans.

Um zur Bestimmung des Mangans das Manganoxydul in Oxyd überzuführen, leitet man durch die Lösung desselben Chlor, und setzt, wenn die Lösung damit heiss gesättigt ist, eine starke Base, am besten Kalihydrat im Ueberschuss zu. Es fällt dann alles Mangan als Oxyd oder Hyperoxyd, setzt man die Base vor dem Einleiten des Chlors hinzu, so bildet sich Uebermangansäure.

Durch Kochen mit Salpetersäure kann man das Manganoxydul nicht oxydiren, es geschieht dies nur bei Gegenwart von Bleisuperoxyd, wobei sich alsdann Uebermangansäure bildet, eine Reaction die von Crum als Probe auf Mangan benutzt worden ist.

Da man jede höhere Oxydationsstufe durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Oxydul, und dieses wieder durch Chlorgas in Oxyd verwandeln kann, so hat man es ganz in seiner Gewalt, das Mangan als Oxydul oder als Oxyd von andern Basen zu scheiden. Will man daher das Mangan von starken Basen trennen, so verwandelt man es in Oxyd, soll das Mangan von schwachen Basen geschieden werden, so wird es zuvor zu Oxydul reducirt.

Um mit grosser Sicherheit die Menge des Sauerstoffs in den höheren Oxydationsstufen zu bestimmen, bedient man sich bekanntlich der von Bunsen angegebenen maassanalytischen Methode. Um aber die Menge des Mangans darin unmittelbar schnell zu finden, kann man dieselben vermittelst eines Zusatzes von Schwefelpulver durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Schwefelmangan verwandeln.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde.

Die Trennung der Thonerde vom Manganoxydul kann sehr gut bewerkstelligt werden, wenn man die Lösung, die Thonerde und Manganoxydul enthält, mit Chlorammonium versetzt, zum Kochen bringt, und dann Ammoniak hinzufügt. Man ist dann sicher, dass alles Mangan beim Zusatz von Ammoniak als Oxydul in der Lösung war, und so nur Thonerde gefällt wird. Jetzt setzt man das Kochen fort, bis alles überschüssig zugesetzte Ammoniak entwichen ist. Die Thonerde ist dann gänzlich gefällt, und das Mangan als Oxydul in der Lösung; man braucht nun nicht zu fürchten, dass beim Zutritt der Luft sich Manganoxyd bildet, welches niederfällt, dies geschieht nur bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Die Thonerde behält hierbei allerdings oft einen Stich ins röthliche, doch ist der Mangangehalt so gering, dass er durch das Löthrohr nicht gefunden werden kann, nach dem Glühen erscheint die Thonerde ganz weiss.

Trennung des Manganoxyduls von der Magnesia.

Man verdünnt die Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge von Wasser, fügt essigsaures Natron hinzu, erhitzt sie, und leitet, während sie noch heiss ist, einen Strom von Chlorgas durch dieselbe. Die Flüssigkeit, welche durch Bildung von Uebermangansäure purpurroth geworden ist, wird mit Ammoniak übersättigt, und so lange gekocht, bis das freie Ammoniak gänzlich verjagt ist. Es wird dadurch die Uebermangansäure gänzlich zerstört und alles Mangan als Manganoxyd gefällt, während die Magnesia aufgelöst bleibt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit geschieden werden kann.

Ist die Menge der Magnesia bedeutend, so fügt man nach Sättigung der Lösung mit Chlorgas zugleich mit dem freien Ammoniak Chlorammonium hinzu.

Wenn man Manganoxydul und Magnesia von Thonerde zu trennen hat, so ist es gut, die Thonerde zuerst durch kohlensauren Baryt zu fällen, und dann die beiden Basen auf die beschriebene Weise zu trennen.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde.

Man leitet durch die hinlänglich mit Wasser verdünnte Flüssigkeit Chlorgas, fällt dann das Manganoxyd durch ein Uebermaass von Ammoniak, erhitzt bis zum Kochen, und fährt damit so lange fort, bis das freie Ammoniak verjagt worden ist. Man hat dann nicht nöthig, beim Filtriren der Lösung, welche die ganze Menge der Kalkerde enthält, sorgfältig den Zutritt der Luft abzuschliessen.

Hat man Thonerde von Manganoxydul, Magnesia und Kalkerde zu trennen, eine Trennung, welche namentlich bei der Analyse der in der Natur vorkommenden Silicate sehr häufig vorkommt, so kann man nach dem Verf. folgendes Verfahren anwenden. Man oxydirt die mit Wasser verdünnte Lösung durch Chlorgas, übersättigt mit Ammoniak und trennt durch Kochen Thonerde und Manganoxyd von Kalkerde und Magnesia. Letztere scheidet man nach bekannten Methoden von einander; Thonerde und Manganoxyd werden durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Thonerde vom Manganoxydul nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Kochen getrennt.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul.

Eisenoxyd kann man vom Manganoxydul ebenso wie Thonerde vom Manganoxydul trennen, nur muss man, wenn viel Manganoxydul vorhanden ist, das niedergeschlagene Eisenoxyd in Salzsäure auflösen, und noch einmal ebenso behandeln.

Trennung des Eisenoxyds vom Zinkoxyd.

Die beste Methode der Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd bleibt nach dem Verf. die vermittelst bernsteinsauren Alkalis, oder die durch Kochen nach einem Zusatz von essigsaurem Kali.

Trennung des Kobaltoxyds vom Nickeloxyd.

Um Kobalt und Nickel zu trennen, hält der Verf. die von Fischer vorgeschlagene und von Stromeyer [1]) empfohlene Methode der Fällung des Kobaltoxydes als salpetrigsaures Kobaltsuperoxydkali und Auswaschen des Niederschlages mit der concentrirten Lösung eines Kalisalzes für die beste. Die filtrirte Lösung muss durch Zusatz von Essigsäure und salpetrichsaurem Kali und durch längeres Stehen geprüft werden, ob sich in ihr noch eine gelbe Fällung bildet.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, und das Kobaltoxyd durch Kalihydrat niedergeschlagen. Auch aus der filtrirten Lösung wird das Nickeloxyd durch Kalihydrat niedergeschlagen.

Nach Versuchen von Oesten kann man auch Kobalt und Nickel mit braunem Bleisuperoxyd trennen, da beim Kochen von einer Lösung von Kobalt- und Nickelsalzen mit braunem Bleisuperoxyd das Kobalt vollständig als Kobaltsuperoxyd gefällt wird.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd.

Diese Trennung geschieht gleichfalls durch Kochen mit braunem Bleisuperoxyd, das Kobalt wird vollständig als Kobaltsuperoxyd ausgeschieden.

---

1) Ann. Ch. Pharm. XCVI. 218.

Fällung des Nickeloxyds durch Schwefelammonium.

Bekanntlich ist das Schwefelnickel in einem Ueberschuss von gewöhnlichem gelbem Schwefelammonium etwas auflöslich, und bildet damit eine bräunliche, in concentrirtem Zustande ganz undurchsichtige braune Lösung. Die Fällung des Nickeloxyds durch Schwefelammonium kann indess nach dem Verf. vollständig stattfinden, wenn man sorgsam vermeidet, dass das Schwefelammonium Gelegenheit findet, sich zu oxydiren, wodurch eine höhere Schweflungsstufe des Ammoniums entsteht, in welcher das Schwefelnickel etwas auflöslich ist. Man erreicht dies, indem man die Lösung des Nickelsalzes sehr schwach ammoniakalisch macht, und dann durch dieselbe bei möglichstem Abschluss der Luft einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff hindurchleitet. Der Niederschlag muss schnell filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Man kann auch die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigen, und alsdann durch Zusatz von möglichst wenig Ammoniak das Nickel niederschlagen.

Aus dem erhaltenen Schwefelnickel kann, wie schon früher [1]) bemerkt wurde, die Menge des Nickels nicht mit Sicherheit berechnet werden, wenn man es im Wasserstoffgasstrome glüht, man muss es in oxydirenden Säuren auflösen, und das Nickeloxyd durch Kalihydrat fällen.

Trennung des Kobalt- und Nickeloxyds von der Thonerde und dem Eisenoxyd.

Das Kobaltoxyd wird nach dem Verf. von Thonerde und Eisenoxyd dadurch vollkommen getrennt, dass man zu der neutralen Lösung essigsaures Natron hinzusetzt, und das Ganze kocht. Weder in der gefällten Thonerde noch im Eisenoxyd kann man nach dem Auswaschen eine Spur von Kobaltoxyd nachweisen. Das Nickeloxyd wird auf diese Weise nicht so vollkommen von Thonerde und Eisenoxyd getrennt. Die gefällte Thonerde und das Eisenoxyd enthalten Nickeloxyd, und selbst wenn man die Trennung mehreremal wiederholt, erhält man den Niederschlag nicht frei von jeder Spur Nickeloxyd.

---

1) Diese Zeitschrift III. 562.

Trennung des Kobalt- und des Nickeloxyds von der Magnesia und der Kalkerde.

Um Kobaltoxyd von Magnesia zu trennen, kocht man nach der Fällung mittelst Schwefelammonium bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks, wobei die etwa mitgefällte Magnesia durch das ammoniakalische Salz gelöst wird. Nach dem Kochen fügt man wieder einige Tropfen von Schwefelammonium und von freiem Ammoniak hinzu und filtrirt.

Zur Trennung des Nickeloxyds von der Magnesia wird die Lösung neutralisirt, nachdem vorher Chlorammonium hinzugefügt worden ist, dann durch die Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet und schnell filtrirt.

Die Kalkerde kann von dem Kobalt- und Nickeloxyde ebenso wie die Magnesia getrennt werden. Eine andere Art der Trennung beider von der Kalkerde bewirkt man durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Man darf nur so viel Alkohol hinzusetzen, dass derselbe durch die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass wohl dadurch die schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt wird, nicht aber das schwefelsaure Kobalt- und Nickeloxyd (welche beide in starkem Alkohol nicht löslich sind) zum Theil gefällt werden können. Man fügt daher zu der Lösung, welche nicht viel von fremden Salzen enthalten muss, ein sechstel oder ein achtel Volum von starkem Alkohol hinzu, und darauf verdünnte Schwefelsäure in einem kleinen Ueberschuss.

Trennung des Bleioxyds von anderen Oxyden.

Man kann das Bleioxyd vollständig als braunes Bleisuperoxyd, PbO_2, fällen, wenn man durch die Lösung, nachdem sie mit einem Alkali versetzt worden ist, Chlorgas leitet, und sie dabei erhitzt. Diese Methode ist von Rivot, Beudant und Daguin empfohlen worden, besonders in der Absicht, um es auf diese Weise von andern Oxyden trennen zu können, welche vermittelst Chlor nicht höher oxydirt werden.

Nach dem Verf. geschieht diese Fällung aus reinen Bleilösungen

am besten folgendermassen:. Die Lösung des Bleisalzes wird, wenn sie freie Säure enthält, mit kohlensaurem Natron gesättigt, alsdann essigsaures Natron hinzugefügt, und Chlor hindurch geleitet. während man die Lösung erhitzt. Das Erhitzen kann bis zum Kochen gesteigert werden, wodurch die Erzeugung des braunen Bleisuperoxyds befördert wird. Ein Theil des Bleisuperoxyds setzt sich so fest an die Wandungen des Gefässes, dass man es durch mechanische Mittel nicht fortbringen kann. Man muss diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und dampft es entweder zur Trockene ab, oder bestimmt als schwefelsaures Bleioxyd.

Aus dem Gewicht des bei 100° getrockneten Bleisuperoxyds lässt sich nach den Versuchen Oesten's das Bleioxyd nicht scharf berechnen, theils ist es mit etwas basischem Chlorblei, theils mit Spuren von Bleioxyd gemengt.

Zur Trennung des Bleioxyds von andern Metalloxyden ist aber nach dem Verf. diese Methode gar nicht anwendbar, das braune Bleisuperoxyd verbindet sich, wenn es sich bildet, mit geringeren oder grösseren Mengen von diesen Oxyden, und scheidet sich mit ihnen ab, behält aber dabei seine ihm eigenthümliche braune Farbe. Die Versuche, die Oesten darüber angestellt hat, zeigen, wie sehr abweichende Resultate man erhält.

Am zweckmässigsten ist es, nach dem Verf. das Bleioxyd von anderen Metalloxyden durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol zu trennen, doch muss man, wie bei der Trennung der Kalkerde vom Kobalt- und Nickeloxyd, vermeiden, dass die alkoholische Lösung zu concentrirt wird, da die meisten schwefelsaure Salze im Alkohol schwer löslich sind. Man trennt auf diese Weise namentlich sehr gut das Bleioxyd vom Kupferoxyd, vom Cadmiumoxyd, so wie vom Zinkoxyd und von vielen anderen Basen, von denen es durch Schwefelwasserstoff geschieden werden könnte.

Trennung des Kupferoxyds von anderen Oxyden.

Das Kupferoxyd kann man von vielen andern Basen nicht nur durch Schwefelwasserstoff, sondern auch, nach Rivot's Vorschlag,

durch Fällen mit Rhodankalium als Kupferrhodanür getrennt werden. Hat man das Kupfer auf diese Weise getrennt, so bestimmt man es auf die früher [1]) beschriebene Art und Weise. Es ist zu bemerken, dass das Kupferrhodanür nicht ganz unlöslich im Wasser ist, das Waschwasser wird durch Schwefelwasserstoffgas sehr schwach gelblich, und durch Eisenchlorid sehr schwach röthlich gefärbt.

Die wiederholt vorgeschlagene Methode, das Kupfer als Kupferjodür aus seinen Lösungen zu fällen, verwirft der Verf., weil das Kupferjodür nicht vollständig gefällt wird, und eine nicht unbedeutende Menge desselben aufgelöst bleibt.

Ueber die Trennung des Wismuthoxydes von anderen Oxyden.

Statt der gewöhnlichen Methode, das Wismuthoxyd aus seiner salpetersauren Lösung durch Alkalien, namentlich durch kohlensaures Ammoniak zu fällen, schlägt der Verf. vor, dass man es als basisches Chlorwismuth, $BiCl_3 + 2BiO_3$, fällt.

Um das Wismuth auf diese Weise abzuscheiden, braucht man nur die Lösung desselben in Salpetersäure mit etwas Chlorwasserstoffsäure zu versetzen, und das Ganze mit sehr vielem Wasser zu verdünnen. Je mehr freie Säure die Lösung enthielt, desto grösser muss die Menge des Wassers sein, um das Wismuth als basisches Chlorwismuth abzuscheiden; man kann daher die Menge des hinzuzusetzenden Wassers nicht vorher bestimmen. Es ist zu diesem Zwecke nöthig, den Niederschlag sich vollständig absetzen zu lassen, dann einen Theil der klaren Flüssigkeit abzugiessen und mit einer neuen Menge von Wasser zu versetzen. Entsteht dadurch eine Trübung, so war bei der ersten Fällung nicht die hinreichende Menge Wasser angewandt worden.

Um eine zu grosse Menge von Wasser zu vermeiden, muss man die zu untersuchende Wismuthverbindung in einer nicht zu grossen Menge von Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure oder von Königswasser lösen. Ist eine Wismuthlösung zu verdünnt, so muss sie durch vor-

1) Diese Zeitschr. III. 564.

sichtiges Abdampfen concentrirt, und der grösste Theil der freien Säure durchs Erhitzen fortgetrieben werden. Besteht die freie Säure nur aus Salpetersäure, so hat man dabei keinen Verlust zu befürchten; enthielt die Lösung aber Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser, so kann beim Abdampfen der freien Säure auch etwas Chlorwismuth verflüchtigt werden. Es ist indess zu bemerken, dass das Chlorwismuth erst dann anfängt, sich zu verflüchtigen, wenn von der Lösung der grösste Theil der Chlorwasserstoffsäure abgedampft worden ist.

Will man das Wismuth in einer sehr sauren Lösung bestimmen, so kann man auch, um eine zu grosse Menge Wasser zu vermeiden, die freie Säure erst durch Ammoniak oder Kalihydrat fast abstumpfen; enthält eine salpetersaure Lösung von Wismuthoxyd nur freie Salpetersäure, so braucht man viel weniger Wasser, wenn man statt Chlorwasserstoffsäure Lösungen von alkalischen Chlormetallen hinzusetzt.

Den erhaltenen Niederschlag behandelt man am zweckmässigsten, ebenso, wie früher von dem Schwefelwismuth [1]) angegeben ist, mit Cyankalium, und als metallisches Wismuth, doch erhält man auch durch Trocknen bei 100° auf einem gewogenen Filter ziemlich gute Resultate.

Eisenoxyd kann auf diese Weise nicht vollständig vom Wismuthoxyde getrennt werden, ebenso lässt sich das Bleioxyd nicht auf diese Weise vollständig vom Wismuthoxyd trennen, da das Chlorblei schwer löslich ist. Man trennt das Bleioxyd zweckmässig vom Wismuthoxyd auf folgende Weise: Sind beide Oxyde in einer verdünnten sauren Lösung enthalten, so wird dieselbe durch Abdampfen auf ein geringes Volumen gebracht, dann soviel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, dass alles Wismuth gelöst wird, wobei sich Chlorblei abscheidet. Nun setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt das Ganze unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, fügt alsdann Alkohol (vom spec. Gew. 0,8) hinzu, rührt gut um, und lässt alles längere Zeit stehen, damit das schwefelsaure Bleioxyd sich gut absetzt. Dasselbe wird fil-

1) Diese Zeitschr. III. 564.

trirt, und der Niederschlag zuerst mit Wasser, dem eine geringe Menge Alkohol zugesetzt ist, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. In der abfiltrirten Lösung fällt man das Wismuth durch Wasser als basisches Chlorwismuth.

Diese Methode ist genauer als die vom Verf. früher vorgeschlagene, die saure Lösung der Chlormetalle gleich mit Alkohol zu versetzen, wobei sich Chlorblei ausscheidet, und Chlorwismuth in Lösung bleibt. L.

Ueber die Wanderung des Phosphors in den Pflanzen.

Von Benj. Corenwinder.

Compt. rend. L. 1135 (18. Juni 1860).

Die Asche der jungen Pflanzen ist immer reich an Phosphorsäure. Nach der Reife der Körner oder Früchte enthalten die Stengel und Blätter nur eine geringe Menge derselben, was schon Saussure und Garreau de Lille beobachtet haben. Bei vollständiger Reife findet man in dem Stengel, den Blättern und der Wurzel gewöhnlich keine Spur Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist in den Pflanzen in enger Verbindung mit der stickstoffhaltigen Substanz, bei Auflösung der letzteren lösen sich auch die phosphorsauren Salze, bei der Coagulation derselben durch Einsenken in kochendes Wasser werden jene mitgefällt.

Die als Nahrungsmittel untauglichen stickstofflosen Substanzen scheinen keine Phosphorsäure zu enthalten. In dem Pericarp gewisser Früchte, wie Mandeln, Nüsse, Haselnüsse etc. findet man keine Spur derselben, die Asche besteht zum grossen Theil aus Kieselerde und Kalk.

Die durch die Pflanzen secernirten Stoffe wie Manna und Gummi, enthalten gewöhnlich keine Phosphorsäure, wenn man in ihnen Spuren von Stickstoff und Phosphorsäure gefunden hat, so sind sie als zufällig zu betrachten und der Unreinheit des Produktes zuzuschreiben.

Durch Zerstampfen der Wurzeln junger Pflanzen, wie Runkel-

rüben, Gelbrüben, Weissrüben etc. und Auswaschen des Breies mit Wasser erhält man eine Pflanzenfaser, welche noch Pektose und die incrustirenden Substanzen enthält. Bei dieser Operation bleibt die Phosphorsäure bei den Proteinsubstanzen; denn in der grösstentheils aus Kieselsäure und Kalk bestehenden Asche des Zellgewebes ist keine bemerkliche Quantität derselben nachzuweisen. Die Asche der trocknen Blätter des Waldes, welche den Winter über gelegen, enthält viel Kieselsäure, Eisen und Kalk, aber keine Phosphorsäure.

Die auf Felsen wachsenden Meerespflanzen enthalten eine beträchtliche Menge Phosphorsäure. Diese Pflanzen können ihren Phosphorsäuregehalt meistens nur aus dem Wasser schöpfen, es ist C, indessen nicht gelungen, die Phosphorsäure in dem Wasser der Nordsee nachzuweisen; er glaubt, dass sie auch da an stickstoffhaltige, von zerstörten Organismen abstammende Substanzen gebunden ist.

Der Blüthenstaub der Blumen und die Sporen der Cryptogamen enthalten beträchtliche Mengen Phosphorsäure; kein Samenkorn giebt eine Asche, die mehr Phosphorsäure enthielte, als der Pollen der Lilie (lilium candidum). Bekanntlich ist die Asche des Samens der Thiere ebenfalls reich an Phosphorsäure. J. S.

Beiträge zur Kenntniss der Ceroxydulverbindungen.

Von C. Czudnowicz.

J. pr. Chem. LXXX. 16.

Der Verf. hat verschiedene Salze und Doppelsalze des Ceroxyduls dargestellt und untersucht; in Betreff der Einzelheiten müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen, und geben hier nur die Beschreibung der Methode, nach der der Verf. das Cer von Lanthan und Didym getrennt hat, da sie etwas von der von Bunsen[1]) angegebenen abweicht; Cer, Lanthan und Didym wurden aus schwedischem Cerit ausgezogen. Alsdann wurden die salpetersauren Salze von Ceroxydoxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd und Magnesia in nicht

1) Ann. Ch. Pharm. CV. 40.

zu grosser Menge auf dem Sandbade (bei 250—300°) unter beständigem Umrühren erhitzt. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Krystall-Wasser, und lässt dieses entweichen; später tritt Zersetzung ein, wobei das Salz anfangs salpetrige und Salpetersäure entwickelt, eine milchige Masse bildet, und dann nur Salpetersäure abgiebt. Das Erhitzen unter beständigem Umrühren setzte der Verf. so lange fort, bis sich am Boden der Schale braunes Oxyd zu bilden anfing. Die erkaltete Masse wurde darauf mit viel kochendem Wasser, und alsdann mit Wasser, welches schwach mit Salpetersäure angesäuert war, behandelt. Es schied sich hierbei eine reichliche Menge basisch salpetersaures Ceroxydul aus, welches durch Decantiren gereinigt wurde. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Laugen wurden abermals zur Krystallisation verdampft, und die Krystalle wieder der oben beschriebenen Behandlung unterworfen, wobei noch einiges basische Cersalz gewonnen wurde. Die nun aus den Laugen erhaltenen Krystalle geben bei erneuter Wiederholung kein basisches Cersalz mehr ab. Da die Gegenwart der Magnesia nicht die Oxydation des Ceroxyduls zu Ceroxyd bewirkt, und die gänzliche Entfernung zur Gewinnung reinen Lanthanoxyds schwer ist, so hat der Verf. ihre Anwendung bei späteren Abscheidungen des Cers ganz umgangen, und verfuhr nach der ältern Methode von Herrmann[2]), die auf der Abscheidung des basisch schwefelsauren Ceroxydoxyduls beruht, und die in neuster Zeit auch von Rammelsberg[3]) wieder benutzt worden ist. L.

Beiträge zur Kenntniss der Lanthanoxydsalze.

Von Demselben.

J. pr. Chem. LXXX. 31.

Der Verf. hat für die Darstellung der Lanthanoxydverbindungen ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd mit Magnesia benutzt,

---

2) J. pr. Chem. XXX. 184.
3) Pogg. Ann. CVIII. 435.

aus dem das Cer auf die in der vorigen Abhandlung mitgetheilte Weise entfernt worden war. Die Abwesenheit des Cers wurde durch das Nichterscheinen der dasselbe charakterisirenden Reactionen constatirt. Zur Abscheidung der Magnesia löste der Verf. das Oxydgemenge in Salpetersäure, versetzte die Lösung mit Chlorammonium und fällte mit kohlensaurem Ammoniak; der Niederschlag wurde wieder gelöst, und von neuem gefällt, da bei einmaligem Fällen nicht alle Magnesia in Lösung blieb. Schliesslich wurden die Carbonate in Salpetersäure gelöst, mit Chlorammonium versetzt, und aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Das durch Glühen der Oxalate erhaltene Oxyd zeigte sich nun frei von Magnesia. Das Oxyd wurde mit einer kaum ausreichenden Menge Salpetersäure versetzt, wobei die Lösung bis auf eine geringe milchige Trübung (herrührend von basischem Lanthansalze) leicht in der Kälte erfolgte. Die Lösung wurde abfiltrirt, in einer Porcellanschale zum Trocknen verdampft, im Platintiegel geglüht, gepulvert und abermals einer anhaltenden und heftigen Glühhitze über dem Gebläse ausgesetzt. Stark verdünnte Salpetersäure (75 Thl. Wasser auf 1 Theil Salpetersäure von 1,29 spec. Gewicht, gab mit dem Oxydgemenge eine vollständig klare Lösung. Wurden aus dieser Lösung die Oxyde durch Natronlauge wieder gefällt, so nahmen sie auch nach längerem Stehen an der Luft, zum Zeichen der Abwesenheit von Cer, nicht den geringsten gelben Farbenton an, und lösten sich darauf auch leicht, wenn ein Strom von Chlorgas durch die Natronlauge geleitet wurde, welche die Oxyde suspendirt enthielt.

Das Lanthanoxyd suchte der Verf. auf verschiedene Weise vom Didymoxyd zu trennen, fand jedoch die von Mosander[1]) angegegebene Methode als die beste, obgleich sie, trotz ihrer grossen Umständlichkeit, nur eine approximative Scheidung zu nennen ist, mittelst welcher man ein nur fast didymfreies Lanthanoxyd erhalten kann. Was die Einzelnheiten in Betreff der Zusammensetzung der verschiedenen vom Verf. dargestellten Lanthansalze anbelangt, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, nur wollen wir noch anführen, dass der Verf. aus der Untersuchung des schwefelsauren

---

1) Pogg. Ann. LVI. 504.

Salzes das Atomgewicht des Lauthans = 46,768 abgeleitet hat, aber seinen Berechnungen doch das kürzlich von Holzmann [1]) auf Grund ausführlicherer Versuche aufgestellte Atomgewicht von 46,4 zu Grunde legt [2]).

Sowohl diese Arbeit über die Lanthanoxydverbindungen, so wie die vorige über Ceroxydulverbindungen sind im Laboratorium des Prof. Werther in Königsberg ausgeführt. L.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Rohsalpeter.

Von Alex. Müller.

J. pr. Chem. LXXX. 119.

Der Verf. wendet die Ersetzung von NO_6 durch Cl bei Umwandlung eines salpetersauren Salzes in ein Chlormetall, wodurch je ein Atom des Salzes um 62—35,5 = 26,5 leichter wird, zur Bestimmung der Salpetersäure auf in directem Wege an.

Man bringt eine in völlig trockenem und neutralem [3]) Zustande abgewogene Menge des Nitrats in einen etwa 100 C. C. fassenden Glaskolben von hartem Glas, und dampft sie mit etwa der dreissigfachen Menge concentrirter Salzsäure wiederholt bis fast zur Trockene ein, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Ozonpapier reagiren.

---

1) J. pr. Chem, LXXV. 343.

2) Der Verf. hat aus der Zusammensetzung des schwefelsauren Didymoxyds das Atomgewicht des Didyms = 48,37 abgeleitet; zugleich theilt er mit, dass dieses Salz nicht, wie Gladstone (Quat. Jour. of the Chem. Soc. X. 219. — J. pr. Chem. LXXIII. 380) angiebt, im Spectrum nur 2 eigenthümliche Absorptionslinien zeigt, sondern etwa 10, die in verschiedener Stärke zwischen dem gelben und violetten Theil des Spectrums auftreten.

3) Die Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn der Rohsalpeter kein kohlensaures Salz enthält; bei der Darstellung aus salpetersaurem Natron mit kohlensaurem Kali kann im Rohsalpeter kohlensaures Natron enthalten sein, was sich allerdings durch die alkalische Reaction zeigt.

L.

Die Anwendung eines Ventils, (eine kleine Glaskugel mit Stiel) beschleunigt die Zersetzung der Salpetersäure etwas, indem die atmosphärische Luft gehindert wird, die salpetrige Säure wieder zu oxydiren.

Zuletzt bringt man das gebildete Chlorid in ein Porcellantiegelchen, dampft im Luftbad zur Trockene ein, glüht und wägt. Das erhaltene Chlorid muss völlig neutral sein; reagirt es alkalisch, so war die Salpetersäure noch nicht ganz entfernt, reagirt es sauer, so war Schwefelsäure zugegen, und es ist nicht stark genug geglüht worden. L.

Zur Titrirung des Eisens.

Von Dr. R. Espenschied.

Der Verf. benutzt nach der von Bunsen angegebenen volumetrischen Methode die Reaction von schwefliger Säure und Jodlösung zur Bestimmung des Chamäleontiters.

Chamäleon zersetzt sich mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure wie folgt:

$$Mn_2O_7KO + 5KJ + 8HCl = 2MnCl + 5J + 6KCl + 8HO.$$

Zur Titerbestimmung lässt man eine Anzahl Cubicentimeter Chamäleonlösung in eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung einfliessen und bestimmt das frei gewordene Jod nach Bunsen.

Bezeichnet man mit

A die Anzahl CC. Chamäleon

n die Anzahl der zur Entfärbung nöthigen Maasse schwefliger Säure,

t' die Anzahl CC. Jodlösung, welche zur Oxydation der überschüssig zugesetzten schwefligen Säure nöthig waren,

t die Anzahl CC Jodlösung für 1 Maass schweflige Säure.

α den Titer der Jodlösung,

f das Gewicht metallischen Eisens, welches durch 1 CC Chamäleonlösung angezeigt wird, so ist:

$$f = \frac{10\,Fe}{A\,.\,5\,J}\,.\,\alpha(nt - t').$$

E.

Bibliographie.

Anthon, S. F. Handwörterbuch der chemisch-pharmaceutischen, technisch-chemischen und pharmacognostischen Nomenklaturen, oder Uebersicht aller lateinischen, deutschen, französischen Benennungen sämmtlicher chemischen Präparate des Handels und sämmtlicher rohen Arzneistoffe. 2. Aufl. 1. u. 2. Lfrg. Leipzig, Schrag. à $^2/_3$ Rthlr.

Bähr, J. K. Der dynamische Kreis. Die natürliche Reihenfolge der Elemente und zusammengesetzten Körper als Resultat der Beobachtung ihrer dynamischen Wirksamkeit. 1. Lfrg. Dresden, Türk. $8^1/_2$ Rthlr

Barruel, G. Traité de chimie technique appliquée aux arts et à l'industrie, à la pharmacie et à l'agriculture. Tome 5, consacré à la chimie organique génerale. Paris, F. Didot frères, fils et Cie.

Bericht, amtlicher über die 34. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Carlsruhe im September 1858. Herausgegeben von Eisenlohr und Volz. Carlsruhe, Müller. 2 Rthlr.

Berthelot, M. Chimie organique forcée sur la synthèse. Paris, Mallet-Bachelier. 20 Fr.

Boedeker, C. Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen. Ein Supplement zu den Lehrbüchern der Chemie und Mineralogie. Leipzig, Arnold. 1 Rthlr. 6 Ngr.

Café (du). Préparation, propriétés, altérations et falsifications. Paris, F. Didot frères, fils et Cie.

Clegg, Traité pratique de la fabrication et de la distribution du gaz d'éclairage et de chauffage. Ouvrage accompagné de 30 pl. cotées et de nombreuses figures dans le texte. Traduit de l'anglais et annoté par *Ed. Servier*. Paris, Lacroix. 40 Fr.

Cornay, J. E. Mémoire sur les causes de la coloration des oeufs des oiseaux et des parties organiques végetales. Paris, Labé.

Daille, L. De la force chimique d'insolubilité au point de vue inorganique. Paris, V. Masson.

Deherain, P. P. Les combinaison formées par deux chlorures sont-elles des sels? Recherches sur l'emploi agricole des phosphates. Evreux, Hérissey.

Doebereiner, F. Chemische Schule der Pharmacie. Mit besonderer Berücksichtigung der östreichischen und preussischen Pharmakopöen für Apotheker und Aerzte bearbeitet. 1. u. 2. Lfrg. Leipzig, Neumeister. à $12^1/_2$ Ngr.

Duboscq, J. Pratique du Saccharimètre Soleil modifié par J. Duboscq. Paris, Hannuyer.

Ferwer, J. Chemisch-technische Untersuchung des Trier'schen Baukalkes und Auffindung eines hydraulischen Kalkes. Trier, Lintz. $2^1/_2$ Ngr.

Fromberg, E. Die Bereitung und Anwendung der Schiessbaumwolle und des Collodions nach den bewährtesten Verfahrungsarten. Quedlinburg, Basse. $^1/_3$ Rthlr.

Garreau, L. Recherches expérimentales: 1° sur la distribution des matières minérales fixes dans les divers organes des plantes; 2° sur la matière azotée des plantes et la circulation intercellulaire. Lille, Alcan-Lévy.

Gellée, A. Précis d'analyse pour la recherche des altération et falsifications des produits chimiques et pharmaceutiques. Paris, Leclerc. 4 Fr.

Gerding, Th. Illustrirte Gewerbe-Chemie oder die Chemie in ihrer Beziehung zur allgemeinen Kunst- und Gewerbethätigkeit. 8. u. 9. Lfrg. Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht. à $^1/_3$ Rthlr.

Girardin, J. Analyse de plusieurs produits d'art d'une haute antiquité. Paris, Imprimerie impériale.

Girardin, J. Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels. 4. édit. Tome 1. Chimie inorganique. Paris, V. Masson. 14 Fr.

Gmelin, L. Handbuch der Chemie, bearbeitet und herausgegeben von *K. Kraut*. 4. Aufl. 55—57. Lfrg. Heidelberg. Winter. à 16 Ngr.

— Handbuch der organischen Chemie, bearbeitet und herausgegeben von *K. Kraut*. 4. Aufl. 33—35. Lfrg. Heidelberg, Winter. à 16 Ngr.

Genod, E. Jodométrie par le chloroforme. Paris, Martinet.

Gorup-Besanez, E. G. v. Tafeln zur Erklärung der Typentheorie und der Ableitung der typischen Formeln organischer Verbindungen von den Typen. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $^1/_2$ Rthlr.

Grandeau, L. Méthode générale d'analyse des eaux. Recherches sur la nature et la composition de l'eau minérale de *Cont-à-Mousson* (*Meurthe*). Paris, Mallet-Bachelier.

Gris, A. Note sur les grains de fécule conte, nus dans l'albumen des grains du Zea mays et du loix lacryma. Paris, Martinet.

Gruner, M. Cours de metallurgie. Paris, Hédin.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Bearbeitet in Verbindung mit mehreren Gelehrten und redigirt von *H. v. Fehling* und *H. Kolbe*. 7. Bd. 6—8. Lfrg. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à $^2/_3$ Rthlr.

Hartmann, C. Handbuch der Eisenhüttengewerbskunde, oder systematische Darstellung der Roheisen-, Stabeisen- und der Stahlfabrikation auf ihrem jetzigen Standpunkte. 2. Lfrg. Leipzig, Gerhard. 4 Rthlr.

Hauer, K. v. Notizen über die Krystallisation und Darstellung einiger Verbindungen. Wien, Gerold's Sohn. 2 Ngr.

— Ueber einige selensaure Salze und die Darstellung der Selensäure. Wien, Gerold's Sohn. 2 Ngr.

— Ueber einige Verbindungen der Vanadinsäure Wien, Gerold's Sohn. 2 Ngr.

Henry, O. Analyse et appréciation de l'eau de *Grandrif*. Chermont-Ferrand, Hubles.

Kolbe, H. Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. Zugleich als 3. u. 4. Band zu *Graham - Otto's* Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. 1. u. 2. Lfrg. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à $^{1}/_{2}$ Rhthlr.

Kuhlmann, Fr. Sur les oxydes de fér et de manganèse et certains sulfates considérés comme moyen de transport de l'oxygène de l'air sur les matières combustibles. Lille, Danel.

Laboulage, Ch. De la production se la chaleur par les affinités chimiques et des équivalents mécaniques des corps. Paris, Bourdier et Cie.

Lagard, A. Fabrication et revification du noir animale. Valenciennes, Prignet.

Longchamps, M. Dernier coup d'oeil sur la chimie un instant avant de subir l'examen du baccalauréat des sciences. Paris, J. Delalain.

Lutz, H. C. Du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques. Paris, Adr. Delahaye.

Malaguti, F. Cours de chimie agricole. Rennes, Oberthur.

Mangin, A. Le Cacao et le chocolat considérés au point de vue botanique, chimique, physiologique etc. Paris, Guillaumin et Cie. 3 Fr.

Michel, A. F. Considérations sur la teinture des soies en noir. Lyon, Barret.

Musprats, Sh. Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearbeitet von F. Stohmann. 3. Bd. 22. u. 23. Lfrg. Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. à 12 Ngr.

Naquet, A. De l'allotropie et de l'isomérie. Paris, J. B. Baillière et fils.

Nardin, Ch. De l'allotropie et de l'isomérie. Paris, Thunot et Cie.

Péclet. Vollständiges Handbuch über die Wärme und ihre Anwendung in Künsten und Gewerben. Nach der 3. Aufl. Deutsch bearbeitet von *C. Hartmann*. 2. Bd. Leipzig, Gerhard. $4^{1}/_{2}$ Rthlr.

Pelouze, J. et **Frémy**, E. Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole. 3. édit. Tome 1. Métalloides. Paris, V. Masson. 15 Fr.

Postel, E. Laienchemie, oder leichtfassliche, an einfache Versuche geknüpfte Hauptlehren der Chemie für Gebildete aller Stände. 2. Aufl. Langensalza, Schulbuchhandlung des thüringischen Lehrervereins. 1 Rthlr.

Pouillet, M. Notice sur la poudre sulfureuse destinée à faire l'eau sulfureuse pour boisson. Paris, Moquet.

Reunault, V. Cours élémentaire de chimie. 5. édit. Tome 4 et dernier. Paris, Victor Masson. Les 4 vol. 20 Fr.

Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von *A. Strecker*. 3. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1⁵/₆ Rthlr.

Remlein, Th. Deutscher Gas-Kalender. Kurz gefasste Geschichte der Gasbeleuchtung nebst Abhandlungen über Fabrikation, Betrieb, Materialien u. s. w. Nürnberg, Stein. 1 Rthlr. 6 Ngr.

Reveil, O. Analyse sulforométrique des sources thermales de *Cauterets* (*Hautes-Pyrénées*) Analyse complète de six sources du groupe des *Oeufs*. Paris, Germer Baillière.

Reveil, O. et O. Henry. Notice sur les eaux, les eaux mères et les sels de *Palies* (Béarn). Paris, Germer Baillière.

Rochleder, F. Ueber das Vorkommen des Fraxins in der Rinde von Aesculus Hippocastanum. Wien, Gerold's Sohn. 2 Ngr.

Rollet, A. Ueber die Eiweisskörper des Bindegewebes. Wien, Gerold's Sohn. 3 Ngr.

— Ueber Lösungsgemenge aus Kali-Albuminat und phosphorsauren Alkalisalzen. Wien, Gerold's Sohn. 3 Ngr.

Saintpierre, C. De la fermentation et de la putréfaction. Montpellier, Boehm et fils.

Saint-Robert, P. de. Sur l'analyse du charbon destiné à la fabrication de la poudre. Paris, Corréard.

Schrauff, A. Ueber die Krystallformen des Kieselzinkerzes ($2ZnO, SiO_2 + HO$). Wien, Gerold's Sohn. ¹/₃ Rthlr.

Schutzenberger, P. Des fonctions chimiques du foie. Strasbourg, Silbermann.

Tonner, J. Handbuch der Metalllegirungen. Eine gründliche Anweisung alle Arten von Metallgemischen darzustellen. 2. Aufl. Quedlinburg, Basse. ⁵/₆ Rthlr.

Wagner, J. R. Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen der chemischen Technologie und technischen Chemie. 5. Jahrgang. 1859. Leipzig. O. Wigand. 3²/₃ Rthlr.

Zimmermann, W. F. A. Chemie für Laien. 42—47. Lfrg. Berlin, Hempel. à ¹/₄ Rthl.

Ueber einige Derivate des Benzidins.

Von Dr. A. Borodin.

(Eingesandt am 6. Oktober).

Als Beitrag zur Kenntniss der Derivate des Benzidins will ich die folgenden amidartigen Körper hier angeben:

Oxabenzidit — $\Theta_{12}(\Theta_2\Theta_2)H_{10}N_2$ — ist pulverförmig, in Wasser, Alkohol, Aether, so wie in verdünnten Säuren und alkalischen Lösungen vollkommen unlöslich. Mit starker Kalilauge längere Zeit gekocht wird es in Benzidin und Oxalsäure zerlegt. Wird die Substanz über 225°—230° erhitzt, so fängt sie an sich zu zersetzen: es sublimirt ein gelblicher pulverförmiger Körper, später destillirt eine ölartige Flüssigkeit, und es bleibt ein kohliger Rückstand. — Man erhält das Oxabenzidid aus dem oxalsauren Benzidin durch Erhitzen des trockenen Salzes auf 200°—210°. Das oxalsaure Benzidin wurde durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen des Benzidins und der Oxalsäure dargestellt; es scheidet sich dabei als ein weisses, krystallinisches, sehr schwer lösliches Pulver aus.

Die Elementaranalyse des Oxabenzidids gab: 70,81%—70,77% C. und 4,31%—4,30% H.

Der Formel $\Theta_{12}(\Theta_2\Theta_2)H_{10}N_2$ entsprechen: 70,60% C. und 4,20% H.

Die Bildung derselben lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Theta_{12}H_{12}N_2,\ \Theta_2H_2\Theta_4 = \Theta_{12}(\Theta_2\Theta_2)H_{10}N_2 + 2H_2O.$$

Sulphocarbobenzidid — $\Theta_{12}(\Theta S)H_{10}N_2$ — ist ein gelbliches, lockeres, aus microscopischen Schuppen bestehendes Pulver. Es ist vollkommen unlöslich in allen obenerwähnten Lösungsmitteln,

und wird bei einer hohen Temperatur zersetzt. Die Darstellung des Körpers ist die folgende: man löst Benzidin in Alkohol auf, setzt zu der Lösung Schwefelkohlenstoff, und lässt das Gemisch ruhig stehen. Die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff, es bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der immer mehr zunimmt. Der Niederschlag, mit heissem Alkohol behandelt und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen (um den etwa aus dem Schwefelwasserstoff ausgeschiedenen Schwefel aufzulösen) — und getrocknet gab bei der Analyse:

13,88% — 14,58% S. und 12,41% — 12,56% N.

Der Formel $\mathrm{C_{12}(CS)H_{10}N_2}$ entspricht:

14,16% S. und 12,39% N.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\mathrm{C_{12}H_{12}N_2 + CS_2 = C_{12}(CS)H_{10}N_2 + H_2S}.$$

Benzidin mit einem geringen Ueberschuss von Chlorbenzoyl auf 100°—120° erhitzt, erstarrt zu einer festen Masse und enthält dann neben etwas unzersetztem Chlorbenzoyl noch salzsaures Benzidin und zwei Substitutionsderivate der Base. Das rohe Product wurde gepulvert und mit Wasser behandelt, um das salzsaure Benzidin zu entfernen und den Ueberschuss des Chlorbenzoyls zu zersetzen, und dann mit ammoniakhaltigem Wasser die aus dem Chlorbenzoyl entstandene Benzoesäure ausgezogen. Das rückständige Pulver wurde mit Alkohol ausgekocht; aus der filtrirten alcoholischen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das eine Substitutionsderivat in silberglänzenden Schuppen aus. Es löst sich ziemlich schwer in Alcohol und ist vollkommen unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und alkalischen Flüssigkeiten. Sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 205°. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt. Von diesem Substitutionsderivate habe ich verhältnissmässig nur sehr wenig erhalten. Das Hauptproduct ist ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlösliches Pulver, dessen Schmelzpunkt weit über 220° liegt. Auf Platinblech erhitzt, brennt es nur schwierig; das geschmolzene Product erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Beide Amide werden durch Aetzkali, selbst in concentrirter und kochender Lösung ausserordentlich schwer zersetzt.

Ich muss hier noch erwähnen, dass der Stickstoff in sämmtlichen

hier aufgeführten Körpern nicht nach Will und Varrentrapp's Methode bestimmt werden darf, weil man dabei stets etwas zu wenig bekommt, und in den Kugelapparat immer eine Substanz übergeht, die sich weder in Alcohol noch in Aether löst.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure und die Überführung der gebromten Bernsteinsäure in Weinsäure und Äpfelsäure!

Von Aug. Kekulé.

Bullet. de l'Academie royale de Belgique 2. serie tom. X. Nr. 7 et Bullet. de la société chim. de Paris 1860. 208.

(Auszug aus einem vom Verf. mitgeth. Separatabdruck der Originalabh.).

Bekanntlich hat zuerst Kekulé [1]) im Jahre 1858 die Möglichkeit der Ueberführung gewisser organischer Säuren in andere von verschiedener Atomigkeit, welche aber dieselbe Menge von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen enthalten und sich nur durch eine höhere Sauerstoffmenge von den ersteren unterscheiden, dargethan. Er führte die Essigsäure durch die Monochloressigsäure in Glycolsäure über.

Kurze Zeit nachher haben Perkin und Duppa [2]), unabhängig von Kekulé dieselbe Ueberführung bewirkt, indem sie mit Bromessigsäure reagirten.

Umgekehrt hat Ulrich [3]) zuerst (1859) die Zurückführung der Milchsäure in Propionsäure bewerkstelligt.

Lautemann [4]) hat gezeigt, dass man mittelst Jodwasserstoff direct die Milchsäure zu Propionsäure reduciren kann. Schmitt [5]) hat mit diesem Reagens die Weinsäure und Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reducirt. In letzter Zeit haben Perkin und Duppa die Bernsteinsäure durch indirecte Oxydation in Weinsäure übergeführt.

---

1) Ann. Ch. Pharm. CV. 286.
2) Ann. Ch. Pharm. CVIII. 106.
3) Ann. Ch. Pharm. CIX. 268.
4) Ann. Ch. Pharm. CXIII. 217 u. diese Zeitschrift III. 327.
5) Ann. Ch. Pharm. CXIV. 106.

Der Verf. hat nun ebenfalls seine Versuche in dieser Richtung fortgesetzt, indem er bestrebt war, die betreffenden bromirten Bernsteinsäuren zu erhalten, um dieselben in Aepfelsäure und Weinsäure überzuführen.

Die Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure gab keine guten Resultate. Bei der Reaction von Brom auf Silbersuccinat wurde reine Bernsteinsäure wieder erhalten.

Perkin und Duppa stellen zuerst Succinylchlorid dar, führen dieses durch Brom in Bibromsuccinylchlorid über, welches durch Wasser in Bibrombernsteinsäure und Chlorwasserstoff umgesetzt wird.

Nach dieser Methode ist es bis jetzt nicht gelungen Monobrombernsteinsäure zu erhalten.

Kekulé wendet nun eine Methode an, welche gestattet nach Belieben Mono- oder Bibrombernsteinsäure darzustellen und noch den Vortheil grösserer Einfachheit bietet.

Zuwider der Erfahrung, dass Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser oxydirend auf organische Substanzen einwirken, lässt sich in der Bernsteinsäure weit leichter bei Gegenwart von Wasser als im trocknen Zustand Wasserstoff durch Brom ersetzen, und wie es scheint, ist die Bildung der Mono- und Bibrombernsteinsäure abhängig von der Menge des zugesetzten Wassers.

Bibrombernsteinsäure. Die besten Bedingungen sind die folgenden: 12 Th. Bernsteinsäure werden mit 33 Th. Brom und 12 Th. Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 180° erhitzt [1]). K. wandte Röhren an, in welchen 12 Grm. Bernsteinsäure und 11 CC. Brom enthalten waren. Nach vollendeter Reaction ist die ganze Masse in kleine grauliche Krystalle verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Bromwasserstoff. Zur Reinigung wäscht man die Krystalle in der Röhre selbst mit kaltem Wasser, löst sie sodann im siedenden auf und behandelt mit Thierkohle. Beim Erkalten schiessen grosse vollkommen weisse Krystalle an, die Mutterlauge liefert noch weitere Ausbeute.

K. hat die Salze dieser Säure nicht weiter studirt, weil dies

1) Die Reaction geht zwar auch bei 100° aber langsam von Statten.

von Perkin und Duppa geschehen. Er hat nur die Bildung der Weinsäure aus dem Silbersalz bestätigt. Ein nur kurze Zeit dauerndes Sieden mit Wasser reicht hin, eine grosse Masse des Salzes in Weinsäure und Bromsilber umzusetzen. Die Weinsäure wurde in folgender Weise gewonnen. Das Filtrat vom Bromsilber wurde mit Schwefelwasserstoff versetzt, von Neuem filtrirt, zur Verjagung des Reagens abgedampft, mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbarium gefällt. Das erhaltene Baryumtartrat wurde durch Schwefelsäure zerlegt und durch Abdampfen der Lösung Weinsäure in Krystallen erhalten. Die so erhaltene Säure scheint auf das polarisirte Licht ohne Wirkung zu sein.

Monobrombernsteinsäure erhielt Kekulé bei Anwendung grosser Mengen von Wasser selbst dann, wenn die Menge des Broms so bedeutend war, dass sie zur Bildung von Bibromsäure ausgereicht hätte.

Die Monobrombernsteinsäure ist farblos wie die Bibromsäure aber weit löslicher in Wasser. Sie krystallisirt schwieriger und ihre Krystalle sind viel kleiner.

Die Monobrombernsteinsäure fällt das Silbernitrat und das Salz zersetzt sich sehr leicht, aber K. zog es doch vor zur Ueberführung in Aepfelsäure in die Lösung der reinen Monobrombernsteinsäure Silberoxyd einzutragen. Es bildet sich sofort ein weisses Salz, welches sich aber alsbald zersetzt, besonders in der Siedehitze unter Abscheidung von Bromsilber. Die Aepfelsäure haltige Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff versetzt und das Filtrat im Wasserbad eingedampft. Der Rückstand stellte eine unvollkommen krystallisirte Masse dar. Sie wurde von Neuem gelöst und genau mit Barytwasser gesättigt. Beim Abdampfen durch Sieden fiel ein weisses amorphes Salz nieder, welches sich bei der Analyse als $\Theta_4H_4Ba_2\Theta_5$ erwies. Die Lösung desselben in Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt, zeigte dieselben Reactionen wie gewöhnliches äpfelsaures Ammoniak.

Die Ueberführung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure und umgekehrt die Bildung der beiden ersteren aus der letzteren lassen keinen Zweifel über den genetischen Zusammenhang jener beiden Säuren mit der Bernsteinsäure und in Folge dessen mit andern den Alcoholen zugehörigen Körpern. Die Aepfel- und Wein-

säure finden jetzt ihre Stelle in dem System, welches von vielen Chemikern in neuerer Zeit adoptirt worden ist.

Dieses System findet sich vervollständigt in der folgenden Tabelle, in welcher neben den allgemeinen Formeln die Formeln der zu dieser Gruppe gehörigen Substanzen aufgestellt sind.

Die Formeln mehrerer noch wenig studirter Verbindungen sind mit Fragezeichen versehen.

Die Verbindungen, deren Radicale nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sind Alkohole und zeigen keinen bestimmt ausgesprochenen sauren Charakter. Während die Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Radicalen ausgesprochene Säuren darstellen.

Unter diesen sind diejenigen, welche 1 Atom Sauerstoff im Radical enthalten einbasisch, welche 2 Atom enthalten 2 basisch und so fort. Es ist somit die Basicität einer Säure nicht abhängig von der Anzahl der typischen Wasserstoffatome, sondern sie richtet sich nach der Anzahl der Sauerstoffatome im Radical, so dass also die Basicität einer Säure unabhängig ist von ihrer Atomigkeit. E.

	Alkohole	Säuren		
		Einbasische	Zweibasische	Dreibasische
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-3}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	
	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Methylalkohol	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Ameisensäure		
itomige	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethylalkohol	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure		
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Propionsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_3\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Pyrotraubensäure (?)	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-2}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-4}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	
		$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Carbonate [1])	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Oxalsäure	
iatomige	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycol	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycolsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_2\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Malonsäure	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Propylglycol	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Milchsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Bernsteinsäure	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-3}\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-5}\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	
iatomige		$\left.\begin{matrix}\Theta_2H\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glyoxylsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Tartronsäure	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glycerin	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_3\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glycerinsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_3\Theta_2\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Aepfelsäure	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-2}\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-4}\Theta\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-6}\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-8}\Theta_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$
atomige		$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_8\Theta\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Mannitan (?)	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_2\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Weinsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4\Theta_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Citronensäure (?)
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-3}\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-5}\Theta\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-7}\Theta_2\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$	
ifatomige		$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_7\Theta\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$ Zucker (?)		
	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-4}\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-6}\Theta\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-8}\Theta_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$	
hsatomige	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$ Mannit		$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4\Theta_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$ Zuckersäure (?)	

1) In Bezug auf die Eigenthümlichkeit der Kohlensäure, dass sie sich wie eine zwe basische Säure verhält, wiewohl sie homolog mit der Glycolsäure ist, vergl. Kekulé Lehrb. d. org. Chemie S. 175. E.

Ueber Acetoxybenzaminsäure.

Von G. E. Foster.

Bullet. de l'Academie roy. de Belg. 2. serie tom. X. Nr. 7 und Bull. de la societé chimique à Paris 1860. 214).

(Auszug aus einem v. Verf. mitgeth. Separatabdruck d. Originalabh.).

Der Verf. bezeichnet mit diesem Namen eine der Hippursäure isomere Säure, welche er auf folgende verschiedene Weisen darstellte.

1) Durch Erhitzen von Oxybenzaminsäure [1]) mit Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre. Bei 130° — 140° wird die Masse flüssig und bei 160° wieder fest. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$\Theta_7H_7N\Theta_2 + \Theta_2H_4\Theta_2 = \Theta_9H_9N\Theta_3 + H_2\Theta$$

2) Durch Einwirkung von Chloracetyl auf oxybenzaminsaures Zink. Die Reaction verläuft bei 100° nach folgender Gleichung:

$$\Theta_7H_6ZnN\Theta_2 + \Theta_2H_3\Theta Cl = \Theta_9H_9N\Theta_3 + ZnCl.$$

3) Durch Reaction von Essigsäure auf oxybenzaminsaures Zink.

Die erste Reaction ist die ergiebigste. Man löst das Product in einem Alkali und fällt mit Chlorwasserstoff. Durch 2 oder 3maliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle ist die Säure leicht zu reinigen.

Sie stellt dann ein weisses aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver dar, beinahe unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Siedendes Wasser löst wenig, siedender Alkohol dagegen viel davon auf, beim Erkalten sich fast vollständig wieder abscheidend. Sie schmilzt bei 220° bis 230° und sublimirt theilweise unzersetzt.

Mit Wasser und verdünnten Säuren kann sie ohne Zersetzung gekocht werden. Wenn man sie aber mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° erhitzt, so wird sie in Essigsäure und Oxybenzaminsäure zerlegt.

Ebenso wird sie durch alkoholische Salzsäurelösung in Essigäther

---

1) Gewöhnlich nennt man diese Säure Benzaminsäure oder Amidobenzoësäure.

und Oxybenzaminsäureäther zersetzt. Dabei wird jedoch ein Theil unter Abscheidung von Oxybenzaminsäure zerlegt und es gelang nicht den Oxybenzaminsäureäther davon zu scheiden, er konnte auch auf andere Weise nicht vollkommen rein erhalten werden.

Bei der Behandlung von Acetoxybenzaminsäure mit salpetriger Säure zur Darstellung von Acetoxybenzaminsäure wurden nur nitrirte Producte erhalten.

Der Verf. hat verschiedene Salze dargestellt und analysirt.

Durch Reaction von Benzoylchlorid auf oxybenzaminsaures Zink wurde eine in Aether und kaltem Wazser unlösliche Substanz erhalten, deren Stickstoffgehalt nach Dumas bestimmt, für 'die Zusammensetzung der Benzoyloxybenzaminsäure spricht.

Der Verf. fügt Betrachtungen bei, über die Beziehungen zwischen der Acetoxybenzaminsäure und der Hippursäure.

Chloracetyl *Oxybenzamins. Zink* *Acetoxybenzamins.*

$$\Theta_2H_3\Theta Cl + \Theta_7H_6NZn\Theta_2 = \Theta_9H_9N\Theta_3 + ZnCl.$$

Chlorbenzoyl *Glycinzink* *Hippursäure*

$$\Theta_7H_5\Theta Cl + \Theta_2H_4ZnN\Theta_2 = \Theta_9H_9N\Theta_3 + ZnCl.$$

Beide Säuren zerlegen sich in analoger Weise unter dem Einfluss von Wasser:

Acetoxybenzamins. *Essigsäure* *Oxybenzamins.*

$$\Theta_9H_9N\Theta_3 + H_2\Theta = \Theta_2H_4\Theta_2 + \Theta_7H_7N\Theta_2.$$

Hippursäure *Benzonsäure* *Glycin*

$$\Theta_9H_9N\Theta_3 + H_2\Theta = \Theta_7H_6\Theta_2 + \Theta_2H_5N\Theta_2.$$

Der einfachste Ausdruck für diese Analogie wäre sicher der, die Acetoxybenzaminsäure als Oxybenzaminsäure zu schreiben, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Acetyl, und die Hippursäure als Glycin, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist.

Dann fragt es sich aber, welche rationelle Formel soll man dem Glycin einerseits und der Oxybenzaminsäure anderseits beilegen.

Wenn man die Entstehung der beiden Körper allein berücksichtigt, so kann man sie in folgenden Formeln darstellen:

Glycin	*Oxybenzaminsäure*
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2(NH_2)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4(NH_2)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$
(Amidoessigsäure)	(Amidobenzoësäure).

Will man ein Bild ihres chemischen Verhaltens geben, so drückt man sie nach dem Verf. in folgender Weise aus:

Glycin	*Oxybenzaminsäure*	*Typus*
$\left.\begin{matrix}H\\ H\\ \end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\\ \end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$
$\left.\begin{matrix}C''_2H_2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7''H_4\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Hiernach lassen sich die Hippursäure und die Acetoxybenzaminsäure durch folgende rationelle Formeln ausdrücken:

Hippursäure	*Acetoxybenzaminsäure*
$\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_7'H_5\Theta\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2'H_3\Theta\end{matrix}\right\}N$
$\left.\begin{matrix}\Theta_2''H_2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7''H_4\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Der Unterschied dieser beiden isomeren Körper lässt sich dann in folgender Weise deutlich machen:

In der Hippursäure ist das Radical der Essigsäurereihe zweibasisch und das Radical der Benzoësäurereihe einbasisch; in der Acetoxybenzaminsäure ist umgekehrt das Radical der Essigsäurereihe einbasich und dasjenige der Benzoësäurereihe zweibasisch.

Der Verf. bemerkt noch, dass er die Originalität der Hippursäureformel nicht beansprucht. Gerhardt hat schon die Hippursäure als Benzoylglycin betrachtet. Die Formeln für Glycin und Oxybenzaminsäure sind von Kekulé vorgeschlagen worden. Dieser würde ohne Zweifel die von dem Verf. für die Hippursäure gegebene Formel ebenso geschrieben haben, wenn sich Gelegenheit dazu geboten hätte, dafür spricht seine Formel für die Benzoglycolsäure. (S. Kekulé's Lehrb. S. 130).

E.

Ueberführung des ölbildenden Gases in organische Säuren.

Von A. Wurtz.

Compt. rend. LI. 162. (30. Juli 1860.)

Nachdem es W. gelungen war das Glycol in Glycolsäure und Oxalsäure und das Propylenglycol in Milchsäure überzuführen, hielt er es für wahrscheinlich, dass die Glycole die Alkohole der zweiatomigen Säuren sind. Das Verhalten der von W. entdeckten Polyäthylenglycole scheint diese Ansicht zu bestätigen und eröffnet vielleicht die Aussicht auf die Möglichkeit, die bisher nur von dem Pflanzenorganismus dargestellten complicirteren organischen Säuren synthetisch darzustellen. — Durch Oxydation des Diäthylenglycols vermittelst Platinmohr oder durch Salpetersäure erhielt W. eine mit der Aepfelsäure isomere Säure, die vielleicht identisch mit einer von Heintz bei Gelegenheit der Darstellung der Glycolsäure erhaltenen Säure ist. Bei der Oxydation des Diäthylenglycols durch Salpetersäure findet eine lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen statt. Durch Abdampfen zur Trockne erhält man eine Krystallmasse, die in Wasser gelöst, mit Kalkmilch gesättigt, zum Kochen erhitzt und filtrirt wird, wobei oxalsaurer Kalk zurückbleibt. Die aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich absetzenden langen Nadeln besitzen die Zusammensetzung des äpfelsauren Kalks $\Theta_4H_4Ca_2\Theta_5 + 6$ aq., sie verlieren die 6 At. Krystallwasser erst bei 160^0 vollständig und müssen daher bei 170^0 getrocknet werden. Im kalten Wasser sind die Krystalle nur schwierig, in kochendem Wasser dagegen leicht löslich, die gesättigte heisse Lösung giebt mit Silberlösung einen weissen körnigen Niederschlag, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrt. Das entstandene Silbersalz ist

$$\Theta_4H_4Ag_2\Theta_5.$$

Durch Schwefelwasserstoff beim Suspendiren in Wasser zersetzt, liefert das Silbersalz eine saure Flüssigkeit, aus welcher sich bei geeigneter Concentration grosse Krystalle (rhomboidische Prismen) absetzen, welche einen sauren Geschmack besitzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist

$$\Theta_4H_6\Theta_5 + H_2\Theta,$$

sie verwittern allmälig an der Luft, indem sie 1 At. Wasser verlieren; im luftleeren Raum oder bei 100° verlieren sie dieses Wasser sehr rasch. Bei 148° schmilzt das trockne Salz und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, bei 250° bis 270° entwickelt es ein mit blauer Flamme brennbares Gasgemenge, das nur eine kleine Menge Kohlensäure enthält. Wird der Rückstand über freiem Feuer destillirt, so geht eine dicke, nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gestehende Flüssigkeit, eine wahre Pyrosäure über.

Durch das beschriebene Verhalten unterscheidet sich die neue Säure hinreichend von der Aepfelsäure, dagegen zerlegt sie sich beim Erhitzen mit Kali wie diese in Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff

$$Θ_4H_4K_2Θ_5 + KHΘ = Θ_2K_2Θ_4 + Θ_2H_3KΘ_2 + H_2.$$

Theilt man eine concentrirte Lösung der neuen Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt einen Theil mit Kali und fügt den anderen hinzu, so erhält man einen schwer löslichen Niederschlag eines sauren Salzes, das dem Weinstein ähnlich sieht. Das Salz ist wasserleer und hat die Zusammensetzung $Θ_4H_5KΘ_5$; in einer Glasröhre erhitzt schwärzt es sich und verbreitet den Geruch des brennenden Zuckers, seine Lösung schimmelt an der Luft.

Durch Oxydation des Triäthylenglycols mit Salpetersäure in ganz ähnlicher Weise erhielt W. neben dem vorhergehenden ein lösliches in Seidenbüscheln krystallisirendes Kalksalz von der Formel

$$Θ_6H_8Ca_2Θ_8,$$

woraus das Silbersalz dargestellt wurde. Aus letzterem wurde nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die nicht krystallisirende, sondern nur eine syrupartige Masse bildende Säure erhalten.

Man kann die Bildung dieser Säuren durch Umwandlung des Radikals Aethylen $Θ_2H_4$ in Glycotyl $Θ_2H_2Θ$ erklären. Die folgenden Formeln zeigen die Beziehungen zwischen den Glycolen und den neuen Säuren:

$$\left.\begin{matrix}Θ_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 \qquad \left.\begin{matrix}Θ_2H_2Θ\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$$

Glycol — Glycolsäure

$$\left.\begin{matrix}Θ_2H_4\\Θ_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_3 \qquad \left.\begin{matrix}Θ_2H_2Θ\\Θ_2H_2Θ\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_3$$

Diäthylenglycol — Diglycolsäure

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_2\Theta\\ \Theta_2H_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Triäthylenglycol Triglycoläthylensäure.

Man sieht wohl, dass sich auch noch andere Säuren durch Oxydation der Polyäthylenglycole bilden können. Die Entstehung der neuen Säuren kann auch noch durch andere Formeln ausgedrückt werden; sie könnten anstatt 2 At. Glycotyl, 1 At. Oxalyl und 2 At. Aethylen enthalten, in diesem Falle wäre ihre Constitution in folgender Weise ausgedrükt

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ \Theta_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

J. S.

Zur Geschichte der zusammengesetzten Ammoniake.

Von W. Hofmann.

Compt. rend. LI. 234. (13. August 1860.)

Umgekehrte Substitution. — Vor einigen Jahren hat H. gezeigt, dass das Chlorür oder Jodür eines quaternären Ammoniums sich unter dem Einfluss der Wärme in ein Chlorür oder Jodür eines Alkoholradikals und ein tertiäres Monoamin spaltet; in neuerer Zeit hat er die Wirkung der Wärme auf die tertiären, secundären und primären Ammoniumsalze untersucht. Diese Körper erleiden eine analoge Zersetzung, das Chlorür eines tertiären Ammoniums liefert bei der Destillation das Chlorür eines Alkoholradikals und ein secundäres Monoamin, das Chlorür eines secundären Ammoniums liefert das Chlorür eines Alkoholradikals und ein primäres Monoamin, und das Chlorür eines primären Ammoniums giebt zuletzt das Chlorür eines Alkoholradikals und Ammoniak. Man hat daher eine aufsteigende und eine absteigende Reihe von Substitutionen. Als Beispiel mögen die Aethylammoniumsalze dienen.

Aufsteigende Reihe

$$NH_3 + \Theta_2H_5Cl = [(\Theta_2H_5)H_3N]Cl$$

Chorāthyl Aethylammoniumchlorür

$$(\Theta_2H_5)H_2N + C_2H_5Cl = [(\Theta_2H_5)_2H_2N]Cl$$

Aethylamin Diäthylammoniumchorür

$$(\Theta_2H_5)_2HN + \Theta_2H_5Cl = [(\Theta_2H_5)_3HN]Cl$$

Diäthylamin Triäthylammoniumchlorür

$$(\Theta_2H_5)_3N + \Theta_2H_5Cl = [(\Theta_2H_5)_4N]Cl$$

Triäthylamin Tetraäthylammoniumchlorür

Absteigende Reihe

$$[(\Theta_2H_5)_4N]Cl = \Theta_2H_5Cl + (\Theta_2H_5)_3N$$
$$[(\Theta_2H_5)_3HN]Cl = \Theta_2H_5Cl + (\Theta_2H_5)_2HN$$
$$[(\Theta_2H_5)_2H_2N]Cl = \Theta_2H_5Cl + (\Theta_2H_5)H_2N$$
$$[(\Theta_2H_5)H_3N]Cl = \Theta_2H_5Cl + H_3N.$$

Diese Reactionen sind in der Praxis leider nur einer beschränkten Anwendung fähig, indem die Reinheit der Resultate durch mehrere Umstände getrübt wird. Ist die Temperatur nicht hoch genug so verflüchtigt sich ein Theil des Salzes unzersetzt oder es wird ein Theil des Salzes in dem Hals der Retorte oder in der Vorlage wiedererzeugt, oder es entsteht, wenn die Temperatur zu hoch ist, aus dem einatomigen Alkoholchlorür ein zweiatomiges Radikal und Salzsäure, die mit dem durch die Reaction frei gewordenen Monoamin ein Salz bildet, das seinerseits ebenfalls eine Zersetzung erleidet. So giebt das Diäthylammoniumchlorür zugleich Elayl und Aethylammoniumchlorür mit dem Chloräthyl und Aethylamin; das Aethylammoniumchlorür spaltet sich von neuem in Chloräthyl und Ammoniak. Durch die entsprechenden Reactionen in der Phosphorreihe hofft H. das Aethylphosphin und das Diäthylphosphin zu erhalten.

J. S.

Ueber die abnormen Dampfdichten.

Von W. Hofmann.

Compt. rend. LI. 238.

Die anscheinend abnormen Dampfdichten der Hydrate der Diaminbasen hat H. schon früher durch die Annahme zu erklären gesucht, die Dämpfe dieser Substanzen seien ein Gemenge von wasserleerer Base und Wasserdampf. Er hat diese Ansicht nun experimentell bestätigt. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylendiamin erhält man eine Reihe von Aethylderivaten, von denen die flüssige Diäthylverbindung

$$C_6H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix} C_2''H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

ein Hydrat bildet, das krystallisirt, sehr beständig ist und die Zusammensetzung

$$C_6H_{18}N_2O = \left.\begin{matrix} C_2''H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + H_2O$$

besitzt. Die theoretische Dampfdichte der wasserfreien Base ist $\frac{116}{2} = 58$, die gefundene 57,61; die gefundene Dampfdichte des krystallinischen Hydrats ist 33,2; bei der Annahme, die letztere Substanz zerlege sich in wasserleere Base und Wasser, ist die theoretische Dampfdichte $\frac{58 + 9}{2} = 33{,}5$. Dass bei 20° über dem Siedepunkt eine solche Entmischung Statt findet, beweist H. dadurch, dass er den Wasserdampf durch Baryt absorbiren lässt, wodurch der Dampf auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums reducirt wird.

Der obere Theil einer mit Quecksilber gefüllten und in die Wanne umgestülpten Glasröhre wurde mit einer anderen an beiden Enden offenen Glasröhre umgeben, die ungefähr den dreifachen Durchmesser der ersteren Röhre hatte. Der ringförmige Raum zwischen beiden Röhren wurde unten durch einen fest schliessenden Kork geschlossen. Das Gefäss, welches in dieser Weise um die Röhre gebildet worden war, wurde mit einer oben offenen Kupferröhre versehen, die unten ebenfalls in den Kork befestigt wurde. Nachdem das Gefäss mit Paraffin gefüllt und die Kupferröhre mit einer Lampe erhitzt

worden war, konnte der obere Theil der Röhre leicht bei einer hohen Temperatur erhalten werden, während der in die Wanne tauchende Theil zugänglich war. Nachdem eine Portion der wässrigen Base in die Röhre gebracht und in Dampf verwandelt, und dessen Volum gemessen worden war, wurden einige Stückchen Baryt in die Röhre gebracht und die Temperatur zugleich constant erhalten. Von dem Augenblick, wo der Baryt den Dampf erreichte, stieg das Quecksilber und blieb erst stehen, nachdem der Dampf auf ein Volum reducirt war, das nach den nöthigen Correctionen der Hälfte des anfänglichen Volums entsprach. J. S.

Künstliche Bildung von Traubensäure.

Von H. Carlet.

(Compt. rend. LI. 137.)

In ähnlicher Weise wie Liebig durch Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure Weinsäure darstellte, erhielt C. aus Dulcit Traubensäure. Die Menge derselben betrug $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. vom Gewicht des verwendeten Dulcits. Die gewonnene Säure zeigte die Zusammensetzung, die chemischen und optischen Eigenschaften der Traubensäure; die daraus dargestellten Krystalle von linksdrehendem traubensauren Cinchonin gaben eine Lösung, die mit Chlorcalcium nicht sogleich, dagegen mit rechtsdrehendem weinsaurem Ammoniak und Chlorcalcium versetzt sogleich einen Niederschlag erzeugte, der unter dem Mikroskop die langen Nadeln des traubensauren Kalkes zeigt, während der im Verlauf der Zeit mit linksdrehendem weinsaurem Cinchonin und dem Kalksalz erhaltene Niederschlag aus Oktaëdern von weinsaurem Kalk besteht. J. S.

Ueber die Zusammensetzung von Uebermangan.

Von M. Machuca.

Compt. rend. LI. 140. (25. Juli 1860.)

M. hat in dem Laboratorium von Wurtz die Zusammensetzung der Uebermangansäure untersucht und der Angabe von Phipson ent-

gegen gefunden, dass sie die von **Mitscherlich** angegebenen Zusammensetzung hat; das Kalisalz ist Mn_2KO_8, es wurde analysirt: 1) indem Mangan und Kali nach der gewöhnlichen Methode bestimmt wurden; 2) indem man die Menge Chlor bestimmte, die durch die Einwirkung von Salzsäure auf übermangansaures Kali entbunden wurde, letztere betrug 112,0 bis 112,18 für 100 Th. des Salzes.

J. S.

Zur Geschichte der Stärke, des Gummis und des Dulcits.

Von Béchamp.

Compt. rend. LI. 255. (13. Aug. 1860.)

Durch Auflösen von Stärke, Gummi und Dulcit in Salpetersäure und Vermischen mit conc. Schwefelsäure hat B. folgende Verbindungen dargestellt:

Zweifach salpetersaures Dextrin der Stärke $C_{12}H_8O_8$, $2NO_5$. Aus seiner Lösung in Alkohol erhält man es in harten, glasartigen Tafeln.

Salpetersaures Gummi $C_{12}H_9O_9$, NO_5. Weisse Masse in Alkohol löslich.

Zweifach salpetersaures Gummi $C_{12}H_8O_8$, $2NO_5$. Pulverig, in Alkohol theilweise löslich.

Dreifach salpetersaurer Dulcit $C_6H_4O_3$, $3NO_5$. Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen Nadeln.

Zweifach salpetersaurer Dulcit $C_6H_5O_4$, $2NO_5$. Bildet sich aus dem vorhergehenden bei $30^0 - 45^0$ im Verlauf der Zeit. B. wird diese Körper ausführlicher beschreiben. J. S.

Ueber Penicillium glaucum und die moleculare Dissymetrie natürlicher organischer Produkte.

Von Pasteur.

Compt. rend. LI. 298. (20. August 1860.)

Löst man reines paraweinsaures Ammoniak und eine sehr ge-

ringe Menge eines Phosphats in Wasser auf und säet einige Sporen von Penicillium glaucum hinein, so entwickeln sich dieselben und erzeugen die Mutterpflanze wieder, deren Gewicht nach und nach in bemerkbarer Weise zunimmt, indem sie Nahrung aus dem Sauerstoff der Luft und den unorganischen und organischen Elementen der Lösung schöpft. In dem Verhältniss als die Pflanze wächst, verschwindet die Rechtsweinsäure und Linksweinsäure bleibt in der Lösung, aus der sie leicht isolirt werden kann. Wenn man sich des Rohrzuckers anstatt der Paraweinsäure bedient, so wird der Zucker gänzlich ungeändert. J. S.

Ueber das Atomgewicht des Fluors.

Von S. de Luca.

Compt. rend. LI. 299.

Ein bei Gerfalco in Toscana vorkommender Flussspath von fast absoluter Reinheit diente L. zur Bestimmung des Atomgewichts des Fluors. Er erhielt durch Verwandlung des Fluorcalciums in schwefelsauren Kalk folgende Resultate

CaFl	$CaSO_4$	Aequivalent.
0,9305	1,630	18,87
0,8360	1,495	18,97
0,5020	0,8755	18,99
0,3985	0,6945	19,02

Der verwendete Flussspath verlor beim Glühen 0,4 p. C.

J. S.

Ueber das ätherische Oel von Citrus lumia.

Von S. de Luca.

Compt. rend. LI. 258. (13. Aug. 1860.)

Das zwischen 180°—190° überdestillirende Oel von Citrus lumia nimmt bei der Rectification bei 180° einen constanten Siedepunkt an, das Destillat hat bei 18° das specif. Gewicht 0,853, es ist unlöslich in

Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff; seiner Zusammensetzung entspricht die Formel

		$\Theta_{20}H_{16}$	gefunden	
nämlich	Kohlenstoff	88,2	87,89	87,75
	Wasserstoff	11,8	11,98	11,97
		100,0	99,87	99,72

Mit Salzsäure bildet es eine krystallinische leicht schmelzende Verbindung von eigenthümlichem Geruch und der Formel $\Theta_{20}H_{18}$, 2 HCl.

Das Oel dreht die Polarisationsebene nach rechts. J. S.

Ueber Stickstoff und organische Substanzen in den Mineralien.

Von Delesse.

Compt. rend. LI. 286. (20. Aug. 1860.)

D. hat in vielen Mineralien in Flussspath, Quarz, Opal, Chalcedon, Augit, Hornblende, Granat, Glimmer, Disthen, Smaragd, Topas etc. etc. organische Substanzen, namentlich Stickstoff quantitativ nach der Methode von Will und Varentrapp nachgewiesen. Auch die Fossilien sind stickstoffhaltig und zwar enthalten sie um so mehr Stickstoff, je jünger die geologische Formation ist, welcher sie angehören. J. S.

Ueber die Gegenwart des Jods in der Luft.

Von S. de Luca.

Compt. rend. LI. 177. (30. Juli 1860.)

Eine Reihe von Versuchen, die L. mit Schnee und Regenwasser in Pisa anstellte, ergaben ihm den Beweis der Abwesenheit des Jods in der Atmosphäre. J. S.

Ueber die Löslichkeit des kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalks.

Von Ch. Mène.

Compt. rend. LI. 180.

M. hat gefunden, dass kohlensaurer, schwefelsaurer und phosphossaurer Kalk in einer Salmiaklösung in so bedeutenden Mengen löslich sind, dass selbst eine Fällung z. B. von Chlorcalcium durch kohlensaures Natron verhindert werden kann. Der Salmiak hält in den natürlichen Wässern die Kalksalze in Auflösung. J. S.

Bestimmung des Zinns in den Zinnerzen.

Von Moissenet.

Compt. rend. LI. 205. (6. August 1860.)

Das Verfahren von M. umfasst fünf Operationen: 1) Behandlung der Erze durch Königswasser, 2) Reduction bei einem Ueberschuss von Kohle, 3) Auflösung des Eisens und Zinns in Salzsäure, 4) Fällung des Zinns aus der salzsauren Lösung durch Zink, 5) Schmelzen der gefällten Zinns in Stearinsäure.

Die Fällung des Zinns durch Zink findet noch aus einer sehr sauren Lösung statt. Je nach der Verdünnung der Chlorzinnlösung und der freien Säure hat der Niederschlag die Form von Nadeln, Schuppen, Moos, oder eines grauen Schlammes; letztere charakterisirt das Ende der Reaction. Das Zink wird in Form eines an einen Kupferdraht befestigten Knopfes angewendet, auf den sich das Zinn niederschlägt ohne anzuhaften. Beim Abnehmen dieses Mantels bleiben die Unreinigkeiten des Zinks zurück; man presst das Zinn mit einem Achatreiber in einen Porzellantiegel und schmilzt es nach Zufügung von etwas Stearinsäure. J. S.

Untersuchung der Leber und der fetten Substanzen aus dem Circulationsapparat eines an Atrophie der Bauchspeicheldrüse Gestorbenen.

Von de Luca.

Compt. rend. LI. 217. (6. Aug. 1860.).

Die untersuchten Theile kommen von einem Individuum, welches in dem unter Bartolines Direction stehenden Hospitale zu Pisa an Gehirncongestion gestorben war, und bei der Section eine partielle Atrophie des Pancreas zeigte. Sie bestanden 1) aus einem Theil der Leber, 2) aus einem Gemenge fester und flüssiger Substanzen, welche in der rechten Herzhöhle, in der Brust und der Vena cava infer. unmittelbar über dem Zwerchfell gesammelt worden waren.

Aus der Leber wurde durch destillirtes Wasser eine Substanz ausgezogen, welche weinsaures Kupferkali reducirte und mit Bierhefe in Gährung gerieth; es war die zuckerartige Substanz in der Leber. In einem mit Wasser erschöpften Theil der Leber hatte sich nach einigen Stunden diese Substanz von neuem gebildet und konnte wieder ausgezogen werden.

Die mit Wasser erschöpfte Leber wurde zerrieben, mit etwas Wasser gelinde erwärmt und die milchige Lösung filtrirt; sie reducirt weder das Kupfersalz noch färbt sie sich mit Jod, wird aber durch die Berührung mit Speichel klar, reducirt dann das Kupfersalz und gährt mit Bierhefe. Mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit einer schwachen Lösung von Kochsalz behandelt, giebt dasselbe weissliche Filtrat eine klare Flüssigkeit, welche das Kupfersalz reducirt und mit Bierhefe gährt. Durch Abdampfen konnten einige Krystalle der Verbindung des Glycogens mit Chlornatrium erhalten werden. Die Erkrankung des Pancreas hat demnach die zuckerbildende Thätigkeit der Leber nicht wesentlich beeinträchtigt.

In dem Gemenge fand L. keine freien Fettsäuren, dio Fettsubstanzen schienen wegen der Abwesenheit von Pancreassaft keine Zersetzung erlitten zu haben. J. S.

Ueber den Farbstoff der blauen Eiterungen.

Von Fordos.

Compt. rend. LI. 215. (6. Aug. 1860.)

In gewissen Fällen hat der Eiter die Eigenschaft das Linnen des Verbandes blau zu färben. Durch Digeriren des gefärbten Linnens mit schwach ammoniakalischem Wasser, Schütteln des letzteren mit Chloroform und Verdunsten des Chloroforms gewann F. die blaue Substanz, welche er Pyocyanin nennt. Von den sie begleitenden fetten Körpern und gelben Farbstoffen wird sie durch Lösen in destillirtem Wasser, Schütteln der wässrigen Lösung mit Chloroform und Verdunsten der chloroformigen Lösung an der Luft befreit. Zur Entfernung der Spuren von gelbem Farbstoff wird mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und die rothe Lösung der freiwilligen Verdunstung zur Trockne überlassen, der Rückstand mit etwas kohlensaurem Baryt bei Gegenwart von Chloroform zusammengerieben, worauf man nach Filtration der chloroformigen Lösung das Pyocyanin in prismatischen Krystallen erhält.

Das Pyocyanin ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich, die wässrige Lösung wird durch Chlor gebleicht, Säuren führen die blaue Färbung in roth über, Alkalien stellen sie wieder her.

Enthält eine Lösung von Pyocyanin noch Eiter, so entfärbt sie sich im Verlauf der Zeit, wenn sie in verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt wird; beim Schütteln mit Luft wird die blaue Färbung wiedererzeugt. Dieselbe Erscheinung findet Statt, wenn man die blaue Lösung in einem Probeglas mit einigen Tropfen einer Lösung von Schwefelnatrium erhitzt und die entfärbte Flüssigkeit mit Luft schüttelt.

J. S.

Ueber organische Farbstoffe.

Von Filhol.

ibid.

Nach den Untersuchungen von F. verdanken die schwarzen Trauben, der Rettig und die blauen Blumen ihre Farbe dem stickstofffreien Cyanin. In manchen Pflanzen kommt ein rother Farbstoff vor und

im Crocus luteus und der Fabiana indica ein gelber, der dem Xanthin und Xanthein nahe steht, sich aber in folgender Weise davon unterscheidet:

Xanthin. — Unlöslich in Wasser, wird durch Salzsäure grün.

Xanthein. — Löslich in Aether, wird durch Alkalien verändert.

Gelbe Substanz. — Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien nicht verändert. J. S.

Organische Natur der Thone.

Von Fournet.

Compt. rend. Juni 1860.

Im tertiären Thon von Prefoum-Theboul in Algerien hat F. eine organische Substanz gefunden, deren wahre Natur noch genauer zu untersuchen ist, die aber allem Anschein nach dem eisenhaltigen Absatz mancher Mineralwasser analog und ein organisches Eisensalz ist. Auch in einem Jaspis wurde diese Substanz nachgewiesen. J. S.

Ueber Quecksilberfluorür.

Von R. Finkener.

Pogg. Ann. CX. 142.

Der Verf. hat im Laboratorium von Prof. R. Schneider in Berlin das Quecksilberfluorür, welches bis jetzt noch unbekannt war, auf verschiedene Weise dargestellt.

Wird in eine Auflösung von Fluorsilber, erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Silberoxyd zu Fluorwasserstoffsäure, frisch gefälltes Quecksilberchlorür im Ueberschuss eingetragen, so nimmt dasselbe sofort, indem es sich zum Theil in Quecksilberfluorür verwandelt, eine gelbe Farbe an; allmählig wird sämmtliches Silber als Chlorsilber gefällt, und Quecksilberfluorür tritt in Lösung. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade erhält man kleine gelbe (kubische?) Krystalle, die aus reinem Quecksilberfluorür bestehen.

Noch leichter und bequemer erhält man nach dem Verf. diese

Verbindung durch Eintragen von frisch gefälltem kohlensaurem Quecksilberoxydul in Fluorwasserstoffsäure [1]). Dabei findet unter Entweichen der Kohlensäure sofort die Bildung von Quecksilberfluorür statt. Anfangs bleibt alles gelöst; beim weiteren Eintragen des kohlensauren Salzes, womit so lange fortgefahren wird, als die Zersetzung energisch stattfindet, scheidet sich ein schweres, hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Dieses ist Quecksilberfluorür. Durch Waschen mit wenig Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure und Kalk wird es leicht rein erhalten.

Die Analysen des Verf. führen für die Präparate aus beiden Darstellungsweisen auf die Formel Hg_2 Fl.

	Berechnet.	Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI [2]).
Hg_2	91,32	90,91	91,19	91,01	90,71	90,92	91,08
Fl	8,68	8.32	8,36	8,34	8.39	8.34	8,33
	100,00	99,23	99,55	99,35	99,10	99,26	99,41

Das Quecksilberfluorür absorbirt Ammoniak, wobei es geschwärzt wird. Fein vertheiltes Quecksilberfluorür, über welches drei Tage trocknes Ammoniakgas geleitet wurde, zeigte keine Gewichtszunahme mehr, es fanden sich bei der Untersuchung 7,21 und 6,97 Proc. Ammoniak in der entstandenen Verbindung, der Formel Hg_2Fl, NH_3 würden 7,20 Procent entsprechen. Diese Verbindung scheint an trockner Luft beständig zu sein.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das Quecksilberfluorür zersetzt, ebenso wird es durch Wasser theilweise in Quecksilberoxydul und Fluorwasserstoffsäure, welche einen Theil des unzersetzten Fluorürs auflöst, zersetzt; diese Zersetzung scheint schon in feuchter Luft zu beginnen. L.

1) Frisch gefälltes reines Quecksilberoxydul wird nach dem Verf. von Fluorwasserstoffsäure fast gar nicht angegriffen.

2) Dieses Quecksilberfluorür war durch Zusatz von Fluorkalium zu einer Auflösung von krystallisirtem Quecksilberfluorür in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten. Es fällt dabei ein hellgelbes, sehr lockeres Pulver zu Boden, beim Auswaschen hält es lange eine Spur von fluorwasserstoffsaurem Fluorkalium zurück.

Ueber die Entdeckung von Chrom bei Gegenwart von Eisen.

Von *F. H. Storer.*

(Aus den *Proceedings of the American Academy of arts and sciences, Vol. IV. 338* übersetzt durch *Prof. Rud. Böttger).*

J. pr. Chem. LXXX. 45.

Die Schwierigkeit, geringe Mengen von Chromoxyd von den begleitenden Oxyden des Mangans, Kobalts, Nickels und besonders des Eisens durch Kochen mit ätzenden Alkalien zu trennen, und es so nachzuweisen, hat schon früher zur Aufsuchung von Methoden geführt, um das Chromoxyd zu oxydiren und alsdann als Chromsäure nachzuweisen. Als Mittel zu diesem Zweck wurden theils übermangansaures Kali, theils Bleisuperoxyd angewandt. Schon Reynoso hat angedeutet, dass diese Methode, Chrom nachzuweisen, sehr viel besser sein würde, wenn es gelänge, die Chromsäure in Ueberchromsäure zu verwandeln.

Der Verf. hat nun gezeigt, dass diese Verwandlung der Chromsäure in Ueberchromsäure die charakteristischste Reaction auf Chrom ist. Als Oxydationsmittel bedient er sich verdünnten Wasserstoffsuperoxyds, welches mit Aether versetzt ist. Die gebildete Ueberchromsäure löst sich im Aether, und ertheilt diesem eine prachtvolle blaue Farbe.

Nach dem Verf. nimmt man 6—8 CC. einer verdünnten Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in einem Reagensglas, und giesst eine etwa $^1/_2$ Centim. dicke Schicht Aether darauf. Die Lösung, von der man glaubt, dass sie Chromsäure enthalte, wird nun in ganz kleinen Portionen dazu gebracht, das Reagensglas mit dem Daumen verschlossen, und nach jedem Eintragen einige Male langsam umgedreht, um die Aufnahme der Ueberchromsäure durch den Aether zu befördern. Ein heftiges Schütteln oder Bewegen der Mischung soll vermieden werden, da dies leicht eine sofortige Zerstörung der blauen Farbe zu Folge haben kann.

Der Verf. hat auf diese Weise in einer Lösung, die 1 Theil chromsaures Kali auf 40000 Theile Wasser enthielt, noch eine deutliche Reaction erhalten. Ist das Chrom als Oxyd in eine Mischung

vorhanden, so muss es erst durch Kochen mit Bleisuperoxyd nach der Methode von Chancel in Chromsäure verwandelt werden

Der Uebersetzer, *Prof. Rud. Böttger* giebt in einer Nachschrift eine Vorschrift zur Bereitung eines Wasserstoffsuperoxyd haltenden Aethers, der sich sehr lange unzersetzt aufbewahren lässt.

Man schmilzt ein etwa haselnussgrosses Stück von Steinöl oberflächlich befreiten Natriums in einer Porcelanschale, wobei es sich entzündet und unter Ausstossung weisser Dämpfe und Verbreitung eines intensiven gelben Lichtes ruhig abbrennt, mit Hinterlassung eines gelblich gefärbten Rückstandes, eines Gemisches von Aetznatron und Natriumsuperoxyd. Das Gemisch bringt man noch warm in ein gut verschliessbares Gläschen.

Von diesem unreinen Natriumsuperoxyd trägt man nun in kurzen Intervallen ganz kleine Partikelchen in 1 Unze höchst verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 24 Theile Wasser), während man dafür sorgt, dass das am besten in einem hohen und schmalen Cylinderglase befindliche Säuregemisch sich bei dem Eintragen des Natriumsuperoxyds nicht erwärmt. Nach 3 oder 4maligem Eintragen des Superoxyds füllt man das Cylinderglas bis reichlich auf $^{3}/_{4}$ seiner Länge mit Aether, schüttelt den Inhalt desselben tüchtig durch, lässt absetzen, und bringt den Aether, der Wasserstoffsuperoxydhaltig ist, in ein vollkommen trockenes Glas und wiederholt dieses Schütteln mit frischem Aether so lange, bis eine Probe des Aethers mit Chromsäure keine blaue Färbung mehr giebt.

Man gewinnt so mit verhältnissmässig geringen Mengen Natriumsuperoxyds in ganz kurzer Zeit ziemlich grosse Quantitäten von Wasserstoffsuperoxyd haltigem Aether, der sich sehr lange Zeit unzersetzt aufbewahren lässt. L.

Ueber den Braunstein von Olpe.

Von Dr. K. List.

Pogg. Ann. CX. 321.

Der Verf. hat den auf der Grube Löh bei Rothemühl an der

Bigge, zwei Stunden südlich von Olpe geförderten Brauneisenstein untersucht. Diesem Brauneisenstein ist soviel Psilomelan eingemengt, dass der Betrieb der Grube jetzt hauptsächlich auf die Gewinnung von Braunstein gerichtet ist. Der Verf. hat diesen Psilomelan analysirt und fand:

Mangan	61,87	als Mn_3O_4 bestimmt	
Sauerstoff	23,80		
Sauerstoff	4,49	durch Glühen ausgetrieben	
Kupferoxyd	1,28	mit 0,26 Sauerstoff	0,66
Kobaltoxyd	0,31	„ 0,06 „	
Kalkerde	0,37	„ 0,11 „	
Kali	1,36	„ 0,23 „	
Wasser	4,02	„ 3,55 „	
Unlösliches	2,51		
	99,51.		

Das untersuchte Mineral gehört also zu den Kali-Psilomelanen. Rammelsberg hat für den Psilomelan die Formel:

$$MnO, 2MnO_2 + 2HO$$

aufgestellt, die Analyse des Verf. führt zu der Formel:

$$2MnO, 3MnO_2 + HO.$$

L.

Ueber ein aus braunsteinhaltigen Erzen erblasenes Roheisen.

Von Dr. K. List.

Pogg. Ann. CX. 328.

Der Verf. hat das Roheisen, welches aus dem in der vorigen Arbeit erwähnten Brauneisenstein erblasen ist, untersucht. Dasselbe ist im Aeussern von normalem weissem Eisen nicht zu unterscheiden, es zeigt indess geringere Härte, ist sehr strengflüssig, und hat aus diesem Grunde beim Herausziehen aus dem Herde grosse Schwierigkeiten verursacht. Es erstarrt schnell, und von Salpetersäure wird es ungewöhnlich stark angegriffen. Bei der Behandlung mit Königswasserscheidet sich kein Kohlenstoff ab, es entsteht eine vollständige Lösung.

Der Verf. fand

Silicium	1,46 Proc.
Mangan	3,80 „

Das Eisen zeigt also keinen auffallend hohen Mangangehalt, dagegen hat nach dem Verf. der hohe Mangangehalt des Erzes insofern Einfluss ausgeübt, dass der Kohlenstoffgehalt dadurch verringert worden ist; er erklärt dies folgendermassen: Wenn im Hohofen die mit Braunstein gemischten Eisenerze in die Reductionszone gelangen, so wird durch Einwirkung des Kohlenoxydgases das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans nicht weiter als zu Manganoxydul reducirt werden können, da dieses weder durch Wasserstoff, noch durch Kohlenoxyd, sondern nur durch Kohle in der Weissglühhitze in Metall verwandelt werden kann. Während das erhaltene Gemenge von Eisen und Manganoxydul die Kohlungszone passirt, nimmt ersteres allmählig mehr und mehr Kohlenstoff auf, das Manganoxydul aber bleibt unverändert. Erst in der Schmelzzone findet eine chemische Einwirkung auf das Manganoxydul statt; ein Theil wird bei der eintretenden Schlackenbildung verwendet, ein anderer bei der vorhandenen hohen Temperatur durch Kohlenstoff reducirt. Durch diese Reduction aber wird dem Eisen unmöglich gemacht, sich mit Kohlenstoff zu sättigen, indem theils der zur Sättigung erforderliche Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Manganoxyduls in Anspruch genommen wird, theils aber auch vielleicht das Manganoxydul auf Kosten des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffes reducirt wird. Die durch den Mangangehalt leichtflüssig gewordene Schlacke bewirkt ein schnelles Herabfliessen aus der Schmelzzone, und das Eisen kommt unvollkommen gekohlt in den Herd. L.

Ueber die Ausziehung der löslichen Kieselsäure mittelst kohlensauren Natrons.

Alex. Müller empfiehlt (J. pr. Chem. LXXX. 118) die Anwendung einer Salmiaklösung, um zu prüfen, ob die Extraction der Kieselsäure aus unlöslichen Gemengen durch kohlensaures Natron be-

endet sei. So lange das Filtrat noch Kieselsäure enthält, entsteht eine Fällung resp. eine Trübung beim Zusatz von Salmiaklösung.

L.

Veraschung organischer Stoffe mittelst Eisenoxyd.

Alex. Müller (J. pr. Chem. LXXX. 119) ändert das von Gräger vorgeschlagene Verfahren, organische Substanzen mit Eisenoxyd zusammenzureiben, und sie dann einzuäschern, dahin ab, dass er die Substanz mit einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd in solcher Menge imprägnirt, dass die Asche etwa 20—40 p.C. Eisenoxyd zugemischt enthält, trocknet, und alsdann einäschert. Bei mancher Substanz (Rübensaft u. s. w.) ist es gut von oben her zu verbrennen. Der Verf. hält es für nicht unwahrscheinlich, dass man bei gleichzeitiger Anwendung von salpetersaurem Eisen und salpetersaurem Natron den Schwefel und Phosphor sämmtlich in der Asche erhält. L.

Ueber Chelidoninsäure, eine neue Säure aus Chelidonium majus.

Von Constantin Zwenger.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 350.

Wir haben seither keinen Auszug dieser Abhandlung gegeben, weil Herr Apotheker W. Engelhardt in Carlsruhe die von Zw. aufgegebenen Versuche weitere Mengen von Chelidoninsäure darzustellen aufgenommen und uns davon Mittheilung zu machen versprochen hatte.

Zwenger hat aus dem Filtrat von dem Niederschlag, welcher in dem Chelidoniumauszug durch Bleizuckerlösung entstanden war und die Chelidonsäure enthielt, durch Fällung mit Bleiessig das Bleisalz einer neuen Säure, welche er Chelidoninsäure nennt, erhalten. Bei dieser Fällung muss ein Ueberschuss von Bleiessig sorgfältig vermieden werden, weil sich darin das chelidoninsaure Blei auflöst. Wird

der erhaltene Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein saurer Syrup zurück. Zieht man diesen mit Aether aus, bis derselbe keine freie Säure mehr aufnimmt, und destillirt den Aether ab, so scheidet sich über Nacht aus der dunkelrothen Flüssigkeit die Chelidoninsäure in harten warzigen gelbgefärbten Krystallen aus. Diese durch Umkrystallisiren schwer zu reinigenden Krystalle wurden zwischen zwei Uhrgläsern der Sublimation unterworfen und das blendend weisse Sublimat aus Wasser oder Aether umkrystallisirt.

Die Chelidoninsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen, harten, wasserfreien wohlausgebildeten klinorhombischen Tafeln. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zerlegt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit und löst selbst metallisches Eisen rasch unter Wasserstoffentwickelung.

Bei schwachem Erwärmen entwickelt sie einen angenehmen aromatischen Geruch und schmilzt bei ungefähr 195° C. zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder strahlig-krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht, zum Theil schon vor dem Schmelzen ohne einem Rückstand zu hinterlassen. Ihr Dampf wirkt höchst reizend auf die Respirationsorgane, so dass die geringste Menge desselben einen heftigen anhaltenden Husten hervorruft.

Durch neutrale Bleisalze wird die Chelidoninsäure nicht gefällt — Unterschied von Chelidonsäure. Durch Bleiessig wird in ihrer Lösung ein schwerer krystallinischer Niederschlag erzeugt, der sowohl in freien Säuren wie in überschüssigem Bleiessig leicht löslich ist. Mit salpeters. Silber erhält man einen schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde von Herrn Uloth analysirt. Aus dem Resultaten leitet Zwenger die Formel $C_{14}H_{11}O_{12}$ ab.

Er vergleicht sie mit der Formel der Chelidonsäure, welche er als $C_{14}H_{5}O_{12}$ annimmt und spricht die Vermuthung aus, dass die Chelidonsäure aus der Chelidoninsäure entstanden sein könne, da diese sich nur von jener durch einen Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasserstoff unterscheide.

Der Verf. hat es später mehrfach versucht, die Chelidoninsäure in grösserer Menge darzustellen, aber ohne den gewünschten Erfolg und überlässt anderen Chemikern die weitere Verfolgung der Sache.

Herr W. Engelhardt in Carlsruhe theilt uns nun unterm 18. Aug. mit, dass er nach der Methode von Zwenger zwar auch einen sauren Syrup erhalten, dass aber Aether daraus wesentlich Aepfelsäure ausgezogen habe, die nach dem Neutralisiren mit Kalk in Bernsteinsäure übergeführt worden sei. Engelhardt fügt hinzu, dass es, wenn Chelidoninsäure in der grossen Menge von Aepfelsäure enthalten gewesen, ihm nicht gelungen sei, sie auszukrystallisiren.

Reinsch (Jahrb. Pharm. XIV. 34) hatte eine grössere Menge Schöllkraut quetschen und gähren lassen, das Auspressen war zufälliger Weise verspätet worden und das Kraut hatte bereits zu schimmeln angefangen. In dem ausgepressten ziemlich stark sauren Saft fanden sich nicht geringe Spuren von Bernsteinsäure. Er wirft die Frage auf, ob die von ihm beobachtete Bernsteinsäure Chelidoninsäure war, oder ob letztere eine verkappte Bernsteinsäure ist.

Man darf nicht übersehen, dass die Bernsteinsäure in Aether fast unlöslich, während die Chelidoninsäure nach Zwenger darin leicht löslich ist. E.

Untersuchung des galizischen Steinöls.

Professor *Pebal* in Lemberg theilt einige vorläufige Resultate mit (Ann. Chem. Pharm. CXV. 19), welche einer seiner Schüler Hr. A. Freund bei der Untersuchung der sogenannten gereinigten Naphta, wie sie in Lemberg als Beleuchtungsmaterial dient', erhalten hat.

Freund fand, dass concentrirte Schwefelsäure mit einem grossen Ueberschuss von Naphta bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen Krystallnadeln erzeugt. Wenn die von der unangegriffenen Naphta getrennte Flüssigkeit mit Baryumcarbonat gesättigt wurde, so gab die von dem Baryumsulfat abfiltrirte Lösung beim Verdunsten eine reichliche Menge krystallisirter Barytsalze von sogenannten gepaarten Schwefelsäuren. Die so

behandelte Naphta wurde nach wiederholtem Zusammenbringen mit neuen Mengen Schwefelsäure endlich nicht mehr angegriffen.

Zahlreiche Analysen der durch vielfaches Umkrystallisiren getrennten Barytsalze zeigten, dass sie aus Homologen der Phenylschwefelsäure und Sulfophenylsäure (phenylschweflige Säure) bestanden und zwar von Θ_6 anfangend, wahrscheinlich bis zu Θ_{20}. Die beiden Chemiker schlossen daraus, dass die Naphta mindestens aus 3 Klassen von Verbindungen bestehen müsse. I. Aus Homologen des ölbildenden Gases (durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreifbar). II. Aus Gliedern der Phenylreihe (damit identisch oder isomer) und zwar vom Benzol anfangend bis zum Cymol, endlich III. aus Homologen der Phenylsäure.

Es sollen nun noch weitere Untersuchungen mit der rohen Naphta aus Boroslaw angestellt werden. E.

Aufgabe.

(Ann. Ch. Pharm. Oktoberheft 1860).

Analytische Gewichtsbestimmungen *ohne Anwendung von Gewichten* mit Massflüssigkeiten von unbekanntem Titre, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen.

Der erste Einsender der gelungenen Lösung an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie in Giessen erhält eine hochgradige, in 5tel CC. getheilte Quetschhahnbürette zum Geschenk. Die Priorität kann nur nach dem Poststempel der Briefaufgabe beurtheilt werden, weshalb kein Couvert anzuwenden. Die Lösung meinerseits ist in einem versiegelten Brief in Händen des Herrn Prof. Kopp.

Andere betreffende Zeitschriften werden ersucht, dieser Mittheilung Verbreitung zu geben.

Coblenz, den 19. September 1860.

Dr. Mohr.

Die Atomgewichtsbestimmungen.

Von J. S. Stas.

Die durch Beobachtung und Experiment gefundenen constanten Zahlenwerthe, welche den theoretischen Rechnungen zu Grund gelegt werden, sind in keinem Zweig der Naturwissenschaft dauernd unveränderliche Grössen; sie unterliegen Correctionen in dem Maasse, als die Mittel der Beobachtung und des Experimentirens sich verfeinern und die Kenntniss der Naturgesetze fortschreitet. Die Zahlenwerthe, welche die Atomgewichte der chemischen Elemente repräsentiren, haben dieses Loos schon besonders häufig erfahren. Die gegenwärtig wohl von allen Chemikern gebrauchten Atomgewichtszahlen sind unter dem Einfluss der Voraussetzung entstanden, die Atomgewichte der Elemente seien Multipla vom Atomgewichte des Wasserstoffs oder stünden wenigstens in einem einfachen Verhältniss zu demselben; sie sind für viele praktische Bedürfnisse der Chemiker meistentheils hinlänglich genau und werden es voraussichtlich auch noch einige Zeit bleiben. Einen anderen Charakter nehmen diese Zahlen an, wenn sie als Unterlage für theoretische Betrachtungen dienen, wenn sie als der Ausdruck eines Naturgesetzes geltend gemacht und als Ausgangspunkt für die Erkennung neuer Gesetze genommen werden, die Frage bezüglich der Genauigkeit der Zahlen und der Gültigkeit der Voraussetzung selbst, unter der sie entstanden sind und welche sie umgekehrt stützen sollen, drängt sich dann immer wieder auf. Die Hypothese, welche die Atomgewichte aller Elemente für einfache Verhältnisszahlen vom Atomgewicht des Wasserstoffs erklärt, hat seit ihrer Einführung in die

Wissenschaft niemals alle Zweifel beseitigen können, und weder die neuern Atomgewichtsbestimmungen, noch die zuweilen ziemlich gelungene Gruppirung der Elemente nach Differenzreihen aus ihren Atomgewichten und ähnliche Versuche konnten als unumstössliche Stützen jener Hypothese betrachtet werden. Die Bestimmungen des Herrn St., welche in Beziehung auf Gewissenhaftigkeit, Ausdauer und experimentelle Geschicklichkeit musterhaft und in der Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen epochemachend sind, haben im Gegensatz zu der fast allgemein herrschenden Ansicht gezeigt, dass die fragliche Hypothese in den Thatsachen keine Stütze hat. Wir geben in dem Folgenden einen möglichst gedrängten Auszug aus der höchst wichtigen, seine langjährigen Arbeiten beschreibenden Mittheilung von St.: „Recherches sur les rapports reciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, auf welche wir in Beziehung auf ausführlicheres Detail verweisen.

Wägungen, Materialien etc.

Von den Waagen, welche zu den Bestimmungen dienten, zeigte die eine bei der Belastung von einem Kilogramm 0,5 Milligramm an, die zweite zeigte bei einer Belastung von fünf bis sechs Kilogramm mit Sicherheit einen Milligramm an, die dritte zeigte bei einer Belastung von 25 Grammen $^{1}/_{32}$ Milligramm an. Von den Gewichtssätzen war der eine aus Platin, der andere aus Messing; der erstere unter Arago's Aufsicht von Gambey verfertigt, bildet den zweiten Etalon des belgischen Staats. Für die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum wurde das specif. Gewicht des Platins und des Messings bestimmt und gefunden, dass ein Kilogramm Platin 47 C. Cent. und dass ein Kilogramm Messing 125 C. Cent. Luft verdrängt.

Die Wägungen wurden, so oft die Natur der Substanzen es nicht verhinderte, in der Luft vorgenommen, indem ein zweites Gefäss von möglichst gleicher Grösse und gleichem Gewichte, wie das die Substanz enthaltende, als Gegengewicht benutzt wurde, die Gewichtsdifferenz wurde durch Hinzufügung desselben Gefässmaterials ausgeglichen. Für die Wägungen im luftleeren Raum dienten besondere, mit grosser Sorgfalt

hergerichtete Apparate, welche luftleer gemacht werden konnten und ebenfalls paarweise angewendet wurden.

Wird eine Glasröhre von 60 — 80 Cent. Länge und 2 — 2,5 Cent. Durchmesser erwärmt oder gerieben, so muss sie zwei bis drei Stunden im Waagekasten liegen, bevor sie ein constantes Gewicht zeigt; Glasgefässe von 1 — 4 Liter Inhalt müssen 5 — 8 Stunden liegen. Polirtes Platin, das ausserhalb der Flamme erhitzt wurde, nimmt sein ursprüngliches Gewicht rasch wieder an, rauhes Platin dagegen langsamer als Glas und Porcellan.

Wo es immer anging, bediente sich St. zu den Wägungen der Platingefässe sonst aber dienten nur Gefässe und Röhren von böhmischem Glas; er fand, dass die Vermuthungen von Berzelius gegründet sind, und dass ein jedes Glas, das über der Alkohol- oder Gasflamme bis zum Glühen erhitzt wird, langsam aber constant an Gewicht abnimmt. Wird dasselbe Glas durch eine reine Magnesiahülle vor der Flamme, oder bei Kohlenfeuer vor der Wirkung der Asche geschützt, so kann es lange Zeit hindurch bis zum Erweichen erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren. Das Magnesiabad leistet in dieser Beziehung grosse Dienste, und es kann eine jede Spur von Magnesia durch Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, vom Glas sowohl wie vom Platin entfernt werden.

Bei einer Temperatur von nicht über 300° oder 350° wird das böhmische Glas und überhaupt ein jedes Glas, das keine Thonerde oder keinen Ueberschuss von Alkali enthält, weder von Salpetersäure noch von Salzsäure angegriffen, dagegen verlieren Gefässe von solchem Glas auf die Dauer etwas weniges von ihrem Gewichte durch die Reibung des eingeschliffenen Glasstöpsels. Das gewöhnliche Glas giebt an Salpetersäure und Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Spuren von den darin enthaltenen Basen ab. Bei der Rothglühhitze werden alle Glassorten von Schwefelsäure, Salzsäure und Salmiak angegriffen.

Die bei den Bestimmungen angewandten Reagentien waren vorzüglich Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Salmiak. Die Darstellung dieser Substanzen in absoluter Reinheit ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Sie wurden auf folgende Art gewonnen:

Wasser. — Regen- oder Quellwasser wurde wiederholt destillirt und bei der zweiten Destillation der Dampf in einem Kühler von Platin condensirt. Für manche Zwecke wurde dieses Wasser wiederholt in der Art destillirt, dass die Dämpfe über glühendes Kupfer strichen, das so gewonnene Wasser wurde dann wieder erhitzt und die Dämpfe im Kühler von Platin condensirt. Eine jede Spur organischer Substanz wurde so entfernt.

Salzsäure. — Sie wurde erhalten, indem man die reine Salzsäure, wie sie in den Laboratorien dargestellt wird, erhitzte und die Dämpfe vermittelst einer Röhre von böhmischem Glas in reines Wasser leitete, das in einem Platingefäss enthalten war. Eine solche Säure hinterlässt keinen Rückstand, wenn sie in einer Platinretorte verdampft wird, während sie beim Abdampfen an der Luft die in letzterer umherschwimmenden Stäubchen fixirt und dann einen gelben, oft Eisen enthaltenden Rückstand hinterlässt.

Salpetersäure. — Sie wurde aus käuflicher Säure von 1,5 spec. Gewicht dargestellt; letztere wurde so lange erhitzt, bis die condensirten Dämpfe derselben keine Spur mehr von Chlor enthielten. Die so erhaltene Säure wurde noch zweimal und für manche Fälle unmittelbar vor dem Gebrauch zum drittenmal aus einer Platinretorte[1]) in eine Vorlage von böhmischem Glas destillirt. Beim Abdampfen in offenen Gefässen verhält sie sich wie die Salzsäure.

Schwefelsäure. — Die käufliche reine Säure wurde zuerst aus einer Glasretorte in eine lutirte Vorlage, und die so erhaltene Säure aus einer Platinretorte in kleinen Portionen destillirt, indem man die Vorsicht gebrauchte, sie nie in's Sieden gerathen zu lassen. Als Kühler dienten Platinröhren mit Goldlöthung, deren Enden ineinander passten; die Säure wurde in einem Platintiegel aufgefangen und darin bis zum Gebrauch aufbewahrt. Aus der Platinretorte verdampft sie, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

---

1) Um die hierzu dienenden Platingefässe von Eisen zu befreien, werden sie in der Rothglühhitze so lange mit Salmiak behandelt, bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wird. Die dadurch matt gewordene Oberfläche des Metalls wird mit einem Opal polirt.

S a l m i a k. Die Darstellungsweise des absolut reinen Salmiaks wird weiter unten angegeben werden.

K o h l e n s a u r e s N a t r o n. — Das durch Umkrystallisiren von Chloriden und Sulfaten befreite kohlensaure Natron enthält immer Eisen. Um letzteres zu entfernen, wird das trockne Salz in einem Gefäss von Silber bis zum Dunkelrothglühen erhitzt und nach dem Erkalten in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser gelöst, die Lösung in einem Silbergefäss zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand noch einmal geglüht. Diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, als die Lösung des kohlensauren Natrons von Schwefelwasserstoff noch g r ü n gefärbt wird. Das so behandelte kohlensaure Salz enthält noch Spuren von Kieselsäure.

Um die Atomgewichte von S t i c k s t o f f, C h l o r, S c h w e f e l, K a l i u m, N a t r i u m, S i l b e r und B l e i zu bestimmen, wurden:

1⁰ Chlorsilber,
2⁰ Schwefelsilber,
3⁰ Salpetersaures Silber,
4⁰ Salpetersaures Blei,
5⁰ Schwefelsaures Blei

durch S y n t h e s e dargestellt und

6⁰ Chlorsaures Kali,
7⁰ Schwefelsaures Silber

der A n a l y s e unterworfen. Es wurden die Proportionalzahlen gesucht zwischen

8⁰ Silber und Chlorkalium,
9⁰ Silber und Chlornatrium,
10⁰ Silber und Chlorammonium,
11⁰ Salpetersaurem Silber und Chlorkalium.
12⁰ Salpetersaurem Silber und Chlorammonium.

Bereitung des reinen Silbers.

Da das Silber der Ausgangs- und Stützpunkt aller Bestimmungen war, so wurde auf seine Reindarstellung eine ungewöhnliche Mühe und Sorgfalt verwendet und alle angegebenen Methoden versucht. Es

wurde gefunden, dass alle Methoden, welche auf der Reduction des Chlorsilbers beruhen, ein Silber geben, das Kupfer und Eisen enthält, wenn man das Metall nicht drei bis viermal in Salpetersäure löst und jedesmal die mit dem zwanzig- bis dreissigfachen Gewicht verdünnte Lösung in eine Lösung von Salzsäure giesst und dann lebhaft bewegt. Man erhält auch sogleich reines Chlorsilber, wenn man eine dreissigfach verdünnte, kalte Silherlösung in einen leichten Ueberschuss von Salzsäure giesst, mit kaltem destillirten Wasser wäscht und das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und fein gepulverte Chlorsilber sodann mit Königswasser digerirt. Das wohlgewaschene Chlorsilber enthält keine Spur Kupfer oder Eisen.

Das nach der Methode von Gay-Lussac durch ein Gemenge von Kreide und Kohle reducirte Silber enthält immer Silicium und Eisen. Löst man etwa 100 Gramm eines solchen Silbers in einem Platingefäss in Salpetersäure auf, verdampft zur Trockne und schmilzt, so bleibt beim Auflösen mit kaltem Wasser Kieselerde und Eisenoxyd zurück, von ersterer bis zu 0,00015. Es wird hierbei die Kieselsäure von Silber wahrscheinlich unter Mitwirkung der Kohle reducirt.

Das nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene reine Chlorsilber, mit einem gleichen Gewicht von reinem, trocknen kohlensauren Natron vermischt, das $^1/_{10}$ salpetersaures Kali enthält, liefert nach vorsichtigem Schmelzen in einem matten Porcellantiegel einen Klumpen von reinem Silber. Dieser Klumpen mit einem Zehntel seines Gewichts reinen, mit Borax vermischten Salpeters geschmolzen und in eine mit Pfeifenerde ausgekleidete Form gegossen, liefert einen Silberbarren, der kaum noch nachweisbare Spuren von fremden Substanzen enthält. Dieses Verfahren verlangt grosse Aufmerksamkeit. Um das Zerbrechen des Porcellantiegels zu verhüten, wird derselbe in einen irdenen Tiegel gestellt und der Zwischenraum mit gepulverter Pfeifenerde, die mit 5 Procent geschmolzenem Borax gemischt ist, ausgefüllt.

Eine andere Methode reines Silber darzustellen, ist von Liebig angegeben worden. Sie besteht in der Reduction einer mit reinem Kali versetzten ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber durch Milchzucker in der Kälte bis zur Fällung von Knall-

silber. Nach kurzer Zeit entsteht ein violetter Niederschlag, der sich in einen glänzenden Metallspiegel verwandelt, wenn die Lösung nicht über 10 p. C. Silber enthielt, im andern Fall bleibt er violett. Dem gewaschenen Niederschlag wird durch Ammoniak alles Kupfer entzogen. Bei 300° bis 350° geräth er in's Glühen und nimmt die gewöhnliche Farbe des Silbers an; er wird mit Salpeter und Borax geschmolzen und in eine mit Pfeifenerde ausgekleidete Form gegossen. Es wurden 3 Kilogramm dieses Silbers dargestellt.

Das Silber, welches durch Electrolyse einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium oder Cyanammonium dargestellt wurde, diente als Muster, alles durch andere Methoden gewonnene Silber wurde mit ihm verglichen. Das Metall wurde auf einen nach Liebig's Methode hergestellten Silberspiegel niedergeschlagen, als positive Electrode diente eine Kohle, die durch Erhitzen von Naphthadämpfen bis zum Rothglühen erhalten wurde. Zur Darstellung des salpetersauren Silbers diente ein Silber von $^{999}/_{1000}$ der Brüsseler Münze, es wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft und das Salz geschmolzen, nach dem Erkalten gepulvert und in Wasser mit der Vorsicht aufgelöst, dass sich nicht alles löste. Nach drei bis vier Tagen wurde die Lösung durch ein doppeltes Filter filtrirt, mit einem Ueberschuss von Silberoxyd digerirt und der Ruhe überlassen. Die Lösung mit soviel Wasser verdünnt, dass sie höchstens $^{1}/_{30}$ ihres Gewichts salpetersaures Silber enthielt, wurde in eine Lösung von reiner Blausäure gegossen, bis sich kein Niederschlag mehr bildete, letzterer durch Bewegen der Flüssigkeit fein vertheilt, mit etwas Salpetersäure haltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen. Das erhaltene Cyansilber wurde mit einem Volum Blausäurelösung, das dem für die Bildung des Niederschlag verwendeten gleich war, zusammengebracht, und so lange reine Ammoniak- oder Kalilösung hinzugefügt bis der Niederschlag verschwunden war. Während der Electrolyse war die positive Electrode mit Cyansilber umgeben, das in einem mit Salzsäure gereinigten Säckchen von Leinwand enthalten war. Das erhaltene Silber wurde in einem unglasirten Porcellantiegel mit Salpeter und Borax geschmolzen, es war unmöglich, irgend eine Verunreinigung darin zu entdecken.

Auch durch die Wirkung des feinvertheilten Phosphors auf eine

hundertfach verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber kann ein sehr reines Metall gewonnen werden. Nachdem das gefällte Metall lange Zeit hindurch mit einem Ueberschuss von der Silberlösung zusammengestanden und dann mit ammoniakalischem Wasser digerirt worden ist, wird es mit Salpeter und Borax geschmolzen.

Das reine Silber erkennt man sehr einfach an folgendem Verhalten: es erhält sich im geschmolzenen Zustand an der Luft, selbst bei der Verdampfungstemperatur, ohne sich mit einem Fleck oder mit einer Färbung zu bedecken und ohne gefärbte Dämpfe zu geben. Ein Silber, das nur fünfhunderttausendtel Eisen, Kupfer oder Silicium enthält, bedeckt sich noch mit einem sehr starken, beweglichen Fleck, wenn man es vor der Leuchtgas- oder Wasserstoffgasflamme mit Ueberschuss von Luft schmilzt. Ein Silber, das nur kaum nachweisbare Spuren von Kupfer enthält, giebt beim Verdampfen in einer Oxydationsflamme immer einen gefärbten Dampf. Man kann diesen Versuch auf Kohle, gebrannter Pfeifenerde oder Porcellan und schon mit Hülfe eines Aeolipyls machen, die fremde Substanz findet sich nach dem Erkalten an der Berührungsstelle von Metall und Unterlage.

Um die Silberbarren von der Pfeifenerde zu befreien, wurden sie mit rauhem Sand gerieben, eine viertel Stunde rothglühend und während dieser Zeit mit geschmolzenem Kali umgeben erhalten und plötzlich in Wasser getaucht. Das gebildete Silicat löst sich ab und die Barren sind nach einem wiederholten Reiben mit Sand rein; sie werden vor dem Gebrauch mit kochender Salzsäure behandelt, mit warmem ammoniakalischem Wasser und sodann mit reinem Wasser gewaschen und auf einer reinen Silberplatte zum Rothglühen erhitzt. Für die Versuche wurden sie mit einem Meissel auf einem polirten Ambos von Gussstahl in Stücke von 2 bis 25 Gramm zerschnitten, die Stücke in geschlossenen Gefässen 24 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure bei 60°—80° und sodann mit Ammoniak digerirt, gewaschen, zum Rothglühen erhitzt und sogleich in mit Glasstöpsel verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Da das Silber der Münzen durch das Auswalzen zwischen eisernen Walzen eisenhaltig wird, so wurde das zu den Versuchen ver-

wendete Silberblech durch Walzen zwischen zwei Blättern von reinem Silber dargestellt.

Für den qualitativen und quantitativen Nachweis von fremden Metallen in dem nach Gay-Lussac's Methode dargestellten Silber bediente sich Stas des in den Münzen gebräuchlichen nassen Weges, jedoch mit der Vorsicht, die zehnfache Menge Silber zu verwenden.

Synthese des Chlorsilbers.

Die Verhältnisszahlen von Chlor und Silber wurden ermittelt:

1° Durch Verbrennen des Silbers in Chlor.

2° Durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Fällen durch über die Oberfläche der Flüssigkeit geführte gasförmige Salzsäure, Abdampfen in demselben Gefäss zur Trockne und Schmelzen in einer Atmosphäre von Salzsäure, die dann durch Luft ersetzt wurde.

3° Durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure, Fällen durch wässrige Salzsäure, Waschen des Niederschlags mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser, Trocknen bei abgeschlossener Luft und Schmelzen in einer Atmosphäre von Salzsäure.

4° Durch Fällen der Silberlösung mit reinem Salmiak, Waschen mit angesäuertem Wasser und Schmelzen in einer Atmosphäre von Salzsäure. Durch einen Strom von Chlor wurde das gebildete salpetersaure Ammoniak und der Ueberschuss von Salmiak hierbei zerstört.

Synthese des Chlorsilbers durch Verbrennen des Silbers in Chlor. — Das Silber wurde in einer Röhre von böhmischem Glas in einem langsamen Chlorstrom verbrannt, die Verbrennung von 100 Gramm erfordert einen vierzehn Tage dauernden ununterbrochenen Strom. Die Methode schliesst drei Fehlerquellen ein: Verlust von Chlorsilber durch den Chlorstrom, Absorption des Chlors durch das geschmolzene Chlorsilber und Angreifbarkeit des Glases durch das geschmolzene Chlorsilber. Dem ersten Fehler wurde durch eine besondere Disposition des Apparats, dem zweiten durch Verdrängen des Chlors mit Kohlensäure oder Luft begegnet. Die Resultate dreier Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten; in dieser wie in allen folgenden Tabellen repräsentiren die Zahlen, welche die Gewichte ausdrücken, ebensoviele Gramme.

Nr.	Gew. des Silbers in Grammen		Gew. des im Chlor geschmolzenen Chlorsilbers in Grammen		Gew des im schwachen Kohlensäurestrom geschmolzenen Chlorsilbers		100,000 Silber geben	
	in der Luft	im Vacuum	in der Luft	im Vacuum	in der Luft	im Vacuum	A mit Chlor gesättigtes Chlorsilber	B. von gelöstem Chlorbefreites Chlorsilber
I.	91,4655	91,462	121,497	121,5058	121,4905	121,4993	132,848	132,841
II.	69,870	69,86735	92,820	92,8278	92,8075	92,8145	132,861	132,848
III.	101,523	101,519	134,867	134,877	134,851	134,861	132,859	132,848

Synthese des Chlorsilbers auf nassem Wege durch Methode 2°. — Für die Darstellung diente ein Kolben von böhmischem Glas, der mit einem System von Kugeln versehen war, um das entweichende Gas zu waschen und ihm eine jede Spur von mit fortgerissenen festen Bestandtheilen zu benehmen. Er wird mit einem Platindraht an den Wagebalken aufgehängt. Das Gewicht des Kolbens wurde am folgenden Tage controlirt, eine Vorsicht, die bei allen Synthesen gebraucht wurde. Die Auflösung des Silbers geschah mit Hilfe eines Luftbads bei einer Temperatur von 50° bis 60°, drei bis vierhundert Gramm Silber bedürfen zu ihrer Auflösung wenigstens 36—48 Stunden. Nach der Fällung des Silbers durch einen über die Oberfläche der Lösung geführten Strom Salzsäure wurde abgedampft, ohne zum Sieden zu erhitzen, das Chlorsilber in der Salzsäureatmosphäre geschmolzen und so lange im Fluss erhalten, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, ohne es jedoch über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen. Das dem Chlorsilber beigemengte salpetersaure Silber wird auf diese Weise zersetzt. Das erhaltene perlweisse Chlorsilber wurde der Einwirkung des Lichts gänzlich entzogen, der Kolben wurde beim Schmelzen nicht durch dasselbe angegriffen und nur hier und da bemerkte man einige gelbbraune Flecken daran.

Die verdampfte saure Flüssigkeit wurde zum zweitenmal abgedampft und das darin enthaltene Chlorsilber bestimmt, ebenso wurde das in den Glaskugeln enthaltene Waschwasser behandelt.

Die Fehler, womit diese Methode behaftet ist, bestehen in der Unreinigkeit der Säure und in der Angreifbarkeit des Glases; diesen Fehlern wurde auf die bereits angegebene Weise begegnet. Die Resultate zweier Versuche sind in der folgenden Uebersicht enthalten:

Nr.	Gew. des Silbers		Gew. des beim Auflösen und Abdampfen fortgeführten Chlorsilbers	Gew. des im Salzsäurestrom geschmolzenen Chlorsilbers	Totalgewicht des Chlorsilbers im Vacuum	100,000 Silber gaben Chlorsilber
	in der Luft	im Vacuum				
IV.	108,553	108,549	0,0345	144,162	144,207	132,849
V.	399,667	399,651	0,0940	530,787 !	530,920	132,846

Synthese des Chlorsilbers nach Methode 3°. — Nach Auflösung des Silbers wurde das zum Waschen der Gase verwendete Wasser der Lösung zugefügt und nach dem Erkalten mit einem leichten Ueberschuss von wässriger Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde durch Bewegen fein vertheilt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tage wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und der Kolben auf 100° erhitzt, wobei das Chlorsilber wieder etwas Flüssigkeit abgab. Es wurde nun mit Salpetersäure schwach angesäuertes, zum Kochen erhitztes Wasser zugefügt und durch Bewegen der Niederschlag wieder zertheilt, die klare Flüssigkeit am nächsten Tage hinweggenommen, der Kolben erhitzt und die aus dem Niederschlag sich trennende Flüssigkeit zu den anderen Flüssigkeiten hinzugefügt. Der getrocknete Niederschlag wurde in der Salzsäureatmosphäre geschmolzen, das erhaltene Chlorsilber war perlweiss.

Die decantirten Flüssigkeiten wurden abgedampft und das darin enthaltene Chlorsilber bestimmt, es enthielt etwas Chlorkupfer und Chloride von Alkali- und Erdmetallen. Der Versuch ergab:

Nr.	Gew. des Silbers		Gew. des von dem Waschwasser herrührenden Chlorsilbers	Gew. des im Salzsäurestrom geschmolzenen Chlorsilbers	Totalgew. des Chlorsilbers im Vacuum	100,000 Silber ergaben Chlorsilber
	in der Luft	im Vacuum				
VI.	99,9965	99,9925	0,00035	132,825	132,8382	132,848

Synthese des Chlorsilbers nach Methode 4°. — Die Darstellung des Chlorsilbers nach dieser Methode weicht nur darin von obigem Verfahren ab, dass der in dem Wasch- und Abdampfwasser enthaltene Ueberschuss von Salmiak und das salpetersaure Ammoniak durch Chlor zerstört wurden. Man erhielt:

Nr.	Gew. des Silbers		Gew. des Chlorsilbers in dem Waschwasser	Totalgew. des Chlorsilbers in der Luft	Totalgew. des Chlorsilbers im Vacuum	100,000 Silber gaben Chlorsilber
	in der Luft	im Vac.				
VII.	98,3175	98,3140	0,0360	130,5925	130,602	132,8417

Die Synthese des Chlorsilbers ergab demnach folgende Resultate:

1°	Durch Verbrennung des Silbers im Chlorstrom	1°	132,841
		2°	132,843
		3°	132,843
2°	Durch Fällen mit gasförmiger Salzsäure ohne das Chlorsilber zu waschen .	4°	132,849
		5°	132,846
3°	Durch wässrige Salzsäure und Waschen	6°	132,848
4°	Durch Fällen mit Salmiak	7°	132,8417
			132,8445.

Da der Mittelwerth auf keinen Fall zu hoch ist, so kann man das Verhältniss von Silber und Chlorsilber 100,000 : 132,850 annehmen.

Synthese des salpetersauren Silbers.

Die Synthese des salpetersauren Silbers wurde mit Hilfe böhmischer Glasgefässe und in einer Platinretorte bewerkstelligt. Nach dem Auflösen des Silbers und Abdampfen wurde ein Luftstrom durch das Gefäss geleitet, der zur Zerstörung organischer, das Silbersalz stetig reducirender Substanzen vorher über glühendes Kupferoxyd geführt und dann durch Chlorcalcium getrocknet worden war. Das Salz wurde so trocken erhalten und der Ueberschuss von Salpetersäure entfernt. Nachdem das Gewicht des Salzes constant geworden war,

wurde die Temperatur bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt, und letzteres in einem von organischen Substanzen befreiten Luftstrom so lange in Fluss erhalten, bis sein Gewicht absolut constant geworden war, es verliert hierbei im Mittel $^1/_{12500}$ seines Gewichts. Während vierzehn Stunden nahmen fünfhundert Gramm so behandeltes geschmolzenes salpetersaures Silber nicht mehr am Gewicht ab. Auch im luftleeren Raum kann es, ohne Gewichtsverlust zu erleiden, geschmolzen werden. Durch eine an dem Glasgefäss angebrachte Vorrichtung wurde das gebildete Salz verhindert, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen.

Das erhaltene salpetersaure Silber war im geschmolzenen Zustand vollkommen farblos, in der Kälte perlmutterweiss, von strahlenförmigem Bruch und reagirte nicht auf Lackmus.

Von den acht Synthesen der folgenden Tabelle wurden vier in böhmischen Glaskolben, zwei in böhmischen Glasretorten mit eingeschliffener Vorlage und eingeschliffener krummen Röhre zum Zurückhalten des fortgerissenen Silbers ausgeführt; bei der 7. fand die Auflösung in der Platinretorte statt, da die Gase hierbei nicht gewaschen werden konnten, so ist sie mit einem wenn auch unbedeutenden Fehler behaftet. Bei dem 8. Versuch wurde das Silber in einem Glasgefäss aufgelöst, die Lösung sammt Waschwasser in der Platinretorte abgedampft und das salpetersaure Salz getrocknet, geschmolzen und sechs Stunden lang im Fluss erhalten, wobei es nur mit der grössten Mühe vor dem Einfluss der in der Luft enthaltenen organischen Substanzen geschützt werden konnte.

Das während sechs Monate über concentrirter Schwefelsäure getrocknete krystallisirte Salz verliert beim Schmelzen $^1/_{4000}$ seines Gewichts. Obgleich es daher rationeller erscheint, das Gewicht des geschmolzenen Salzes als maassgebend zu betrachten, so sind doch beide Gewichtsbestimmungen in der folgenden Tabelle aufgenommen worden.

	Gewicht des Silbers		Gew. des durch die Gase fortgerissenen Silbers	Totalgew. des salpers. Silbers beim Schmelzpunkt getrocknet		Totalgew. des salp. Silbers nach dem Schmelzen bis zu const. Gew.		100,000 Metall geben salpeters. Silber	
	in der Luft	im luftleeren Raum		in der Luft	im luftleeren Raum	in der Luft	im luftleeren Raum	beim Schmelzpunkt getrocknet	Geschmolzen bis Gew. constant blieb
				Synthese in böhmischem Glas.					
I.	77,2715	77,2684	0,0155	121,6755	121,6919	121,6585	121,6749	157,492	157,474
II.	99,9965	99,9925	0,0085	157,4815	157,5025	157,4565	157,477	157,510	157,481
III.	199,994	199,986	0,0860	314,927	314,969	314,891	314,938	157,485	157,477
IV.	300,007	299,996	0,0105	472,3665	472,4303	472,3395	472,408	157,476	157,471
V.	300,011	300,000	0,0130	472,369	472,432	472,348	472,411	157,478	157,470
VI.	404,972	404,997	0,0000	637,605	637,755	637,563	637,718	157,471	157,463
				Synthese in Platin.					
VII.	200,008	200,000	0,0000	314,888	314,921	314,859	314,901	157,460	157,450
VIII.	200,008	200,000	0,0000	314,946	314,977	314,908	314,938	157,488	157,469
							Im Mittel	157,4857	157,472

Der VII. Versuch ist bei der Bestimmung des Mittelwerthes unberücksichtigt geblieben.

Synthese des Schwefelsilbers.

Es wurden für die Darstellung des Schwefelsilbers folgende Methoden befolgt; nach der ersten derselben wird reiner Schwefel über Silber geleitet, das in einer böhmischen Glasröhre zum Rothglühen erhitzt ist und der Ueberschuss von Schwefel durch einen Strom Kohlensäure verjagt; nach der zweiten Methode wird der Schwefeldampf durch einen Strom von reinem und trocknem Schwefelwasserstoff ersetzt. Um die vermittelst Salzsäure und Marmor dargestellte Kohlensäure von jeder Spur von Salzsäure zu befreien, wurde sie zuerst durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, sodann durch zwei U förmige, mit trocknem doppeltkohlensaurem Natron angefüllte Glasröhren und hierauf durch eine 90 Cent. lange zum Glühen erhitzte Glasröhre geleitet, wovon die eine Hälfte mit reducirtem Kupfer, die andere mit einem Gemenge von reducirtem Kupfer und Kupferoxyd angefüllt war; zuletzt wurde sie durch Chlorcalcium und durch mit Schwefelsäure befeuchtete Stücke Bimsstein getrocknet. Es bildet sich hierbei zuweilen auf eine Länge von 6 Centimet. eine wahrnehmbare Menge von Kupferchlorür in der Röhre, der Kohlensäurestrom wurde daher sehr langsam geführt.

Das zur Darstellung des Schwefelsilbers verwendete Silber war zwischen Silberplatten ausgewalzt worden; das gebildete Schwefelsilber war sehr schön krystallinisch, es wurde bei zwei Versuchen doppelt gewogen, einmal nach dem Dunkelrothglühen im Kohlensäurestrom, und ein zweitesmal nach dem Glühen in Kohlensäurestrom bis zum Erweichen des Glases und zum Schmelzen eines Theils des Schwefelsilbers. In beiden Fällen war das Gewicht absolut gleich. Bei fünf Versuchen wurde das Schwefelsilber d r e i m a l in der Luft und z w e i m a l im luftleeren Raum gewogen; die fünf Versuche ergaben folgende Resultate:

Nr.	Gewicht des Silbers		Gewicht des Schwefelsilbers in der Luft	Gewicht des Schwefelsilbers im Vac.	100,000 Silber gaben Schwefelsilber
	in der Luft	im luftleeren Raum.			
I.	59,425	59,4225	68,247	68,24823	114,854
II.	104,143	104,139	119,606	119,6078	114,853
III.	191,917	191,9094	220,412	220,4158	114,854
IV.	150,0058	150,000	172,287	172,2765	114,851
V.	249,061	249,076	286,078	286,061	114,849
				im Mittel	114,8522

Bestimmung der Proportionalzahlen zwischen Silber und Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium.

Die Bestimmungen sind als absolut genau zu betrachten, sobald man die Ueberzeugung gewonnen hat, dass man mit reinen Substanzen arbeitet. Für diese dem Anschein nach so einfachen Bestimmungen allein hat St. ein ganzes Jahr verwendet.

Bereitung von Chlorkalium und chlorsaurem Kali. — Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte chlorsaure Kali enthält Eisen, Mangan und Silicium, zuweilen auch Aluminium und Kupfer. Zur Entfernung dieser Substanzen werden einer filtrirten und kochenden Lösung des chlorsauren Salzes, die durch Kali alkalisch gemacht worden ist, einige Tropfen einer Schwefelkaliumlösung hinzugefügt, eine viertel Stunde gekocht, die kochende Lösung filtrirt und während des Siedens eine neue Menge Schwefelkalium hinzugefügt. Ist vorher lange genug gekocht worden, so entsteht hierbei keine Spur von Färbung mehr; es wird dann schnell abgekühlt um das Salz in Form eines krystallinischen Pulvers zu erhalten. Es wird nun alles in einen Verdrängungsapparat gebracht, dessen untere Oeffnung mit einem Leinwandbausch verschlossen ist, der zuerst mit alkalischem und dann mit saurem Wasser gewaschen worden war. Der Apparat wird nun auf ein Reservoir gesetzt, das mit einer Luftpumpe in Verbindung steht; nach einigen Zügen ist alle Mutterlauge verdrängt und das Salz erscheint trocken, es wird mit etwas Wasser befeuchtet, ausgepumpt, und so fortgefahren, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch ist und salpetersaures Silber weder fällt noch färbt. Zwei Kilogramm chlor-

saures Kali geben 700 — 800 Gramm Salz, das frei von Eisen, Kupfer und Chlorür ist, aber immer noch Silicium und oft Aluminium enthält. Es wird noch dreimal in reinem Wasser gelöst, die heisse Lösung jedesmal rasch abgekühlt und das Krystallpulver im Verdrängungsapparat ausgepumpt.

Das so erhaltene chlorsaure Kali wird getrocknet und in einer Platinretorte bei mässiger Hitze zersetzt. Es entwickelt nur Spuren von Chlor und das entstandene Chlorür ist ohne alkalische Reaction. Bei Anwendung eines blos durch Umkrystallisiren gereinigten chlorsauren Salzes, das zum mindesten noch Mangan, Eisen und Silicium enthält, ist die Chlorentwicklung deutlicher und das entstandene Chlorkalium reagirt alkalisch. Das reinste chlorsaure Kali entwickelt übrigens Chlor wenn die Hitze nicht gemässigt wird.

Um das gebildete Chlorkalium von jeder Spur von Silicium und Aluminium zu befreien, wird es in einem Platintiegel geschmolzen, der in einem zweiten Tiegel sitzt, und vermittelst eines Platindrahts, an dessen umgebogenem Ende sich ein Knäul von feinem Platindraht befindet, alle fremden Substanzen herausgenommen, bis keine glänzenden Punkte mehr wahrzunehmen sind. Sobald ein Theil des Chlorkaliums festgeworden ist, wird decantirt, indem man das Flüssige durch das Festgewordene hindurchgehen lässt; auf diese Weise findet eine wahre Filtration statt.

Das in einem Platingefäss aufgefangene Chlorkalium stellt entweder eine glasige farblose und homogene Masse, oder eine krystallinische Masse von kubischer Textur und verschiedenem specif. Gewicht dar, je nachdem man schnell oder langsam hat erkalten lassen. Nur wenn es beim Auflösen in Wasser neutral reagirte und eine vollkommene klare Lösung gab, was nicht oft der Fall war, wurde es zu den Bestimmungen verwendet. Die Resultate I und II der 2. Versuche wurden mit in zwei verschiedenen Operationen nach dieser Methode erhaltenem Chlorkalium gewonnen.

Das so gereinigte Chlorkalium wurde in einem Platintiegel in Wasser gelöst, nach langer Ruhe die klare Lösung in eine Platinretorte decantirt, Chlorammonium zugefügt, das direkt aus gasförmigem Ammoniak und Salzsäure erhalten worden war, zur Trockne verdampft, der Rückstand in kleinen Portionen in einen Platintiegel gebracht, der

in einem zweiten Tiegel sass, und geschmolzen. Während des Erkaltens wurde die noch flüssige Masse durch den festgewordenen Theil filtrirt. Die Resultate III, IV und IX beziehen sich auf zwei verschiedene derartige Präparate.

Um sich zu versichern, dass das erhaltene Chlorkalium nicht andere Chloride einschloss, wurde es in Wasser gelöst und durch successives Krystallisiren in vier Theile gespalten, die alle wie eben angegeben behandelt wurden. Sie gaben die Resultate IXa, IXb, IXc, und IXd; ausserdem wurde das Chlorkalium aus Kaliumplatinchlorid dargestellt.

Chlorkalium aus Kaliumplatinchlorid. — Das verwendete Platin wurde nach der Methode von Berzelius gereinigt, jedoch wurde die Reinigung dreimal anstatt zweimal wiederholt. Es wurde hierauf in einem Kolben von böhmischem Glas gelöst, das Chlorid zur Trockne verdampft, in Alkohol gelöst und soviel von einer wässrigen Lösung von obigem Chlorkalium hinzugefügt, dass noch viel Platinchlorid in Lösung blieb. Das gebildete Kaliumplatinchlorid wurde erst mit Platinchloridhaltigem Alkohol und dann mit schwachem reinem Alkohol gewaschen, mit dem Viertel seines Gewichts vollkommen reinen Salmiaks vermischt und in einem Platintiegel zum hellen Rothglühen erhitzt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung vermittelst eines ausgezogenen Trichters durch Platinmohr filtrirt, das Filtrat 24 Stunden der Ruhe überlassen, decantirt, mit Salmiak vermischt, in einem Platingefäss verdampft und im doppelten Platintiegel geschmolzen, wobei keine glänzenden Punkte wahrzunehmen waren. Das erhaltene Salz ist beim Erkalten vollkommen farblos und giebt eine klare neutrale Lösung. Die Versuche V und VI (2. Reihe) beziehen sich auf ein so dargestelltes Chlorkalium, der Versuch VII auf ein Chlorkalium, das zweimal nach dieser Methode gereinigt worden war.

Chlorkalium aus Salpeter. — Zwei verschiedene Mengen von Salpeter, die wenigstens zehnmal umkrystallisirt worden und von Eisen, Mangan, Kupfer u. s. w. frei waren, wurden mit dem Anderthalbfachen ihres Gewichts Salmiak gemischt, und nach und nach in einen rothglühenden Platintiegel getragen, wobei jedesmal ein Aufflackern stattfindet. Das erhaltene Chlorkalium wird gepulvert und

mit einem Zehntel reinem Salmiak und Platinsalmiak gemischt und in einem doppelten Platintiegel geschmolzen, wobei das von der Zersetzung des Platinsalmiaks herrührende Platin alles Silicium, das in dem reinsten Salpeter enthalten ist mit niederreisst. Nach einiger Zeit wird in ein Platingefäss decantirt. Das von Platin violett gefärbte Chlorkalium wird in Wasser gelöst, durch Platinschwamm filtrirt, und nach 24 Stunden wie das aus dem Kaliumplatinchlorid erhaltene Chlorkalium behandelt. Die Bestimmungen VIII und X rühren von den zwei so dargestellten Mengen Chlorkalium her. Ungefähr 50 Gramm von der Menge X wurden durch successive Krystallisation in vier Portionen gespalten, die letzteren dienten zu den Versuchen Xa, Xb, Xc und Xd.

Chlorkalium aus Weinstein. — Zehnmal umkrystallisirter Weinstein wurde in einem Silbertiegel verkohlt und die Kohle mit Wasser ausgewaschen. Zu dem kohlensauren Kali wurde ein Ueberschuss von Salzsäure gefügt und zur Trockne verdampft, der Rückstand zum Dunkelrothglühen erhitzt und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aufgenommen, die Lösung der Ruhe überlassen, bis sie vollkommen klar und alle Kieselsäure abgesetzt war, sie wurde hierauf decantirt, mit Ammoniak übersättigt, worauf sie eine Spur Eisenoxyd und Thonerde absetzte; die klare Flüssigkeit wurde in einem Platingefäss eingedampft, mit $^1/_{10}$ Salmiak und Platinsalmiak vermischt und wie oben behandelt

Das so erhaltene Chlorkalium war farblos, neutral und gab mit Wasser eine vollkommen klare Lösung. Das Resultat XI bezieht sich auf ein so dargestelltes Chlorkalium.

Bestimmungsmethode der Verhältnisszahlen von Silber und den Chloriden.

Es wurde der in den Münzen gebräuchliche nasse Weg von Gay-Lussac befolgt. Eine gewisse Menge des Chlorids wurde in der Luft oder im luftleeren Raume gewogen und von dem Prout'schen Gesetz ausgehend, wurde dann die Quantität Silber berechnet und abgewogen, welche nöthig war, um das in dem Chlorid enthaltene Chlor zu fällen. Für das Silber wurde die Zahl 108, für das Chlorkalium 74,5, für das

Chlornatrium 58,5 und für das Chlorammonium 53,5 angenommen. Der nach der Zersetzung in der Flüssigkeit vorhandene Ueberschuss von Silber und dessen Werth ergaben die Verhältnisszahl zwischen Silber und Chlorid.

Die Operationen wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Silber wurde in einem Silbertiegel zum Rothglühen erhitzt, und nach dem Abkühlen in ein dickwandiges Glas mit eingeschliffenem Stöpsel gegebracht, das einem Druck von 10 Atmosphären widerstehen konnte. Es wurde sodann das zehnfache Gewicht Salpetersäure von 25° B. zugefügt und der Stöpsel fest aufgebunden. Das Glas in eine Metallhülse gesetzt und auf 45°—50° erhitzt. Nach 24—30 Stunden war alles Silber aufgelöst, das entstandene Stickoxyd hatte Salpetersäure zu salpetriger Säure oder Untersalpetersäure reducirt, welche bei der gegebenen Temperatur in dem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst blieben. Nur bei einer Temperatur über 50° hat man Explosionen zu befürchten. Bei der in den Münzen gebräuchlichen Auflösung des Silbers in offenen Gefässen findet ein kleiner Verlust an Silber statt.

Nach Abkühlung der Silberlösung wird sie mit soviel Wasser verdünnt, dass das Totalgewicht m i n d e s t e n s das fünfunddreissigfache und h ö c h t e n s das fünfzigfache des verwendeten Silbers beträgt, in einem dunklen, blos mit Gas beleuchteten Zimmer unter besonderen Vorsichtsmaassregeln mit dem Chlorid gefällt, das Glas verschlossen, geschüttelt und das nicht gefällte Silber bestimmt; es diente hierzu mit besonderer Sorgfalt bereitete zehntheilige Lösung von Chlornatrium und Silber. Die Büretten, Pipetten etc., welche zu diesen Bestimmungen verwendet wurden, hatte sich St. selbst angefertigt, sie waren von besonderer Genauigkeit, er hält es für sehr wichtig, den graduirten Apparaten beim Gebrauch eine verticale Stellung zu geben. Bei Beleuchtung der Oberfläche durch ein gelbes Lichtbündel, das vermittelst eines mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali angefüllten vollkommen runden Ballons erhalten wurde, kann man $^1/_{20}$ Milligramm Silber in einem Liter Flüssigkeit erkennen, wenn man von der zehntheiligen Kochsalzlösung hinzugefügt, es wurden indessen von St. nur $^1/_{10}$ Milligramm berücksichtigt.

Da sich beim successiven Fällen des Silbers und langem Schütteln die Glaswände mit einem Ueberzug von Chlorsilber bedecken und

undurchsichtig werden, so wurde jedesmal ein Theil der hellgewordenen Flüssigkeit mit der Pipette hinweggenommen, in ein flachwandiges Krystallglas gebracht und daselbst auf einen Ueberschuss von Silber oder Kochsalz geprüft; diese Flüssigkeit wurde der ersteren immer wieder zugefügt, wenn die Operation nicht beendigt schien.

Die Silberbestimmungen bieten noch eine andere Schwierigkeit dar, welche zu Irrthümern Anlass geben könnte. Eine Flüssigkeit, deren Silber man durch eine Salzlösung soweit gefällt hat, dass sie noch ein bis zwei Milligramm per Liter in Lösung enthält, wird sowohl durch Zusatz einer zehntheiligen Silberlösung als auch einer Kochsalzlösung gefällt; im ersteren Fall ist jedoch der Niederschlag weisslich und durchscheinend, im letzteren Fall ist er gelb, undurchsichtig und glänzend. Es wurde immer soviel von der zehntheiligen Kochsalzlösung hinzugefügt, bis nichts mehr gefällt wurde.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen mit Chlorkalium gemacht, die zweite Reihe drei Jahre nach der ersten, bei welcher Silber verwendet wurde, das nach der Methode von Gay-Lussac dargestellt worden war. Das Silber von Nr. I war einmal, das von Nr. II zweimal, das von Nr. III dreimal behandelt worden, die darin enthaltenen Unreinigkeiten wurden mit Hilfe von elekrolytischem oder nach Liebig's Methode dargestelltem Silber bestimmt. Die Resultate Nr. IV und V wurden mit Silber gewonnen, das mit Phosphor aus salpetersaurem Salz und durch Zersetzung des durch häufiges Umkrystallisiren gereinigten essigsauren Silbers dargestellt worden war. Das dabei verwendete Chlorkalium rührte von der Analyse des chlorsauren Kalis her, die weiter unten beschrieben wird; nach der oben beschriebenen Methode war ihm eine jede Spur Kieselsäure und Thonerde entzogen worden.

Das Silber für die Bestimmungen der zweiten Versuchsreihe war theils durch Elektrolyse, theils nach Liebig'sMethode, theils durch Zersetzung des Chlorsilbers durch kohlensaures Kali gewonnenes. Das Silber von Nr. VII war von Liebig dargestellt worden.

Erste Versuchsreihe.

Nr.	Gewicht des Chlorkaliums		Gewicht des Silbers		Gewicht des Silbers nach der Correction für Unreinigkeiten	Gewicht des Ueberschusses von Silber nach der doppelten Zersetzung	Gewicht des dem Ueberschuss von Silber entsprechenden Chlorkaliums	100,000 Silber entsprechen Chlorkalium	
	in der Luft	im Vacuum	in der Luft	im Vacuum				A. nach dem unreinen Metall	B. nach dem reinen Metall
I.	7,4461	7,450	10.8004	10,800	10,7976	0,0169	0,0117	69,0898	69,105
II.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7983	0,0173	0,0120	69,093	69,104
III	7,4461	7.450	10,8004	10,800	10,79914	0,0182	0,0126	69,098	69,103
IV.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0191	0,0132	69,104	69,104
V.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0189	0,0131	69,102	69,102
								im Mittel	69,1036

Zweite Versuchsreihe.

Nr.	Gewicht des Chlorkaliums in der Luft	Gewicht des Chlorkaliums im luftleeren Raum	Gewicht des Silbers in der Luft	Gewicht des Silbers im luftleeren Raum	Gew. des Ueberschusses von Silb. nach der doppelten Zersetzung	Gew. des dem Ueberschuss v. Silber entsprechenden Chlorkaliums	100,000 Silber sind äquivalent mit Chlorkalium
I.	2,09325	2,09450	3,03618	3,03636	0,0055	0,0038	69,105
II	1,98565	1,98685	2,88010	2,88028	0,0050	0,0034	69,099
III.	4,4759	4,4786	6,4920	6,49240	0,0115	0,0080	69,107
IV	4,7013	4,7041	6,81890	6,81930	0,0121	0,0084	69,103
V.	7,08925	7,09352	10,28258	10,28320	0,0185	0,0128	69,103
VI.	8,8827	8,88805	12,8839	12,8847	0,0230	0,0159	69,105
VII.	9,65585	9,66160	14,0053	14,00615	0,0245	0,0168	69,104
VIII.	8,0961	8,10100	11,74300	14,74373	0,0202	0,0139	69,099
IX.	22,3365	22,3500	32,3980	32,4000	0,0572	0,0395	69,1034
IXa.	4,1246	4,12706	5,98248	5,98285	0,0106	0,0074	69,104
IXb.	,2632	3,26516	4,73310	4,73338	0,0083	0,0057	69,103
IXc.	5,8849	5,88845	8,53575	8,53627	0,0149	0,0103	69,102
IXd.	5,1692	5,17232	7,49765	7,49812	0,0131	0,0091	69,104
X.	3 83185	3,83415	5,55790	5,55823	0,0097	0,0067	69,104
Xa.	3,8423	3,84461	5,5730	5,5734	0,0099	0,0069	69,105
Xb.	4,1910	4,19350	6,07880	6,0792	0,0108	0,0074	69,103
Xc.	5,17925	5,18237	7,51220	7,51267	0,0130	0,0090	69,101
Xd.	3,58975	3,59191	5,20670	5,20700	0,0092	0,0064	69,105
XI.	7,2525	7,25682	10,51930	10,51995	0,0194	0,0128	69,103
						im Mittel	69,103

Bestimmung des Verhältnisses von Silber und Chlornatrium.

Das verwendete Chlornatrium wurde nach sechs verschiedenen Methoden dargestellt.

Chlornatrium aus kohlensaurem Natron. — Käufliches doppeltkohlensaures Natron wurde in einem Silbertiegel geglüht, um das darin enthaltene Eisen unlöslich zu machen und in einem Platingefäss zehnmal umkrystallisirt, durch Salzsäure in Chlornatrium verwandelt, letzteres schwach geglüht, in Wasser gelöst, nach 24 Stunden die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Kieselerde abgegossen und verdampft, das weisse Chlornatrium mit $^1/_{10}$ Salmiak und Platinsalmiak gemengt und wie bei Chlorkalium angegeben behandelt.

Das so erhaltene Chlornatrium ist farblos und schwach hygroscopisch, eine Eigenschaft, welche das Chlorkalium nicht besitzt. Sein spec. Gewicht ist je nachdem es nach dem Schmelzen langsam oder schnell erkaltet von 2,125 bis 2,150; es giebt mit Wasser eine neutrale, klare Lösung. Die Versuche I. und II. sind mit einem solchen Chlornatrium angestellt, zu II. diente ein nach Liebig's Methode dargestelltes Silber.

Chlornatrium aus farblosem Steinsalz. — Das Salz enthielt nur Spuren von Calcium und Magnesium und wurde sechsmal aus heisser Lösung umkrystallisirt. Die Mutterlauge, welche Kalium enthalten konnte, wurde jedesmal weggegossen. Das weisse Salz gepulvert, mit 96 procent. Alkohol erschöpft und mit Platinchlorid haltigem 65 procent. Alkohol digerirt. Die klare alkoholische Lösung wurde hierauf entfernt, und von neuem Platinchlorid haltiger 70 procent. Alkohol zugefügt bis ungefähr ein drittel des Salzes gelöst war; die Lösungen wurden vereinigt.

Die rückständige Salzmasse wurde von neuem mit Platinchlorid haltigem 70 procent. Alkohol behandelt, so dass ein Dritttheil des verwendeten Salzes ungelöst blieb, beide Lösungen wurden dann eine jede getrennt mit absolut reinem Salmiak gefällt, nach langer Ruhe decantirt und in einer Platinretorte abgedampft, Chlorammonium und Platinsalmiak zugefügt und wie beim Chlorkalium verfahren. Der Versuch III. bezieht sich auf die erste, die Nr. IV. und V. auf die zweite Portion Salz.

Chlornatrium aus schwefelsaurem Natron. — Schwe-

felsaures Natron, das durch Kochen mit etwas Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron von fremden Metallen befreit worden war, wurde zehnmal umkrystallisirt, in einem Platingefäss getrocknet, mit dem doppelten Gewicht reinem Salmiak gemischt und geglüht, der Rückstand nochmals mit einer ihm gleichen Menge Salmiak gemischt und wieder geglüht, mit einer kleinen Quantität Chlorammonium und Platinsalmiak geschmolzen und wie oben behandelt. Der Versuch VI. wurde mit diesem Salz angestellt.

Chlornatrium aus weinsaurem Natron. — Die Darstellungsweise war ähnlich der des Chlorkaliums aus Weinstein. Der Versuch VII. gehört diesem Salz an.

Chlornatrium aus salpetersaurem Natron. — Aus Chilisalpeter wurden durch Kochen mit Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron die fremden Metalle entfernt und durch zehnfaches Umkrystallisiren reiner Natronsalpeter dargestellt. Er wurde in Chlornatrium umgewandelt und gab den Versuch Nr. VIII.

Chlornatrium aus Natriumplatinchlorid. — Eine Portion des zu den Versuchen III, IV und V dienenden Chlornatriums wurde mit dem dreifachen Gewicht Platinchlorid gemengt, das Gemenge in reinem Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich gänzlich in einer kleinen Menge Wasser. Die Lösung wurde bis zur Bildung eines Häutchens abgedampft, der Krystallisation überlassen und die Mutterlauge abgegossen; die goldgelben Krystalle nochmals in einer kleinen Menge kochenden Wassers gelöst, gaben beim Erkalten Krystalle, die sechsmal umkrystallisirt wurden. Nach der sechsten Krystallisation wurde eine Portion der Krystalle bei Seite gestellt und der Rest noch sechsmal umkrystallisirt. Beide Krystallmengen wurden getrennt gelöst, durch Salmiak zersetzt, die Lösung im Platingefäss abgedampft und wie oben verfahren. Der Versuch IX. ist mit aus dem sechsmal, der X. mit dem aus dem zwölfmal umkrystallisirten Natriumplatinchlorid dargestellten Chlornatrium angestellt.

Das Chlornatrium wurde vor dem Wägen in einem geschlossenen Platintiegel bis nahe zum Glühen erhitzt und sogleich in eine Röhre gebracht, woran das eine Ende zugeschmolzen, das andere mit einem feindurchbohrten Glasstöpsel verschlossen war. Während des Abkühlens war die Röhre unter einer Glocke mit Schwefelsäure.

Verhältnisszahlen von Silber und Chlornatrium.

	Gew. des Chlornatriums in der Luft	Gew. des Chlornatriums im luftleeren Raum	Gew. des Silbers in der Luft	Gew. des Silbers im luftleeren Raum	Gew. des Ueberschusses von Silber nach der Zersetzung	Gew. des dem Silberüberschuss entsprechenden Chlornatr.	100,000 Silber sind äquiv. Chlornatrium
I.	4,87865	4,88128	9,01103	9,01159	0,0071	0,00384	54,2093
II.	5,32495	5,32781	9,83585	9,83595	0,0076	0,00412	54,2088
III.	4,40145	4,40382	8,12960	8,13012	0,0062	0,00336	54,2070
IV.	4,07495	4,07715	7,5266	7,52704	0,0056	0,00350	54,2070
V.	10,5751	10,5808	19,5326	19,5338	0,0146	0,00791	64,2070
VI.	6,7918	6,79496	12,5438	12,5446	0,0091	0,00493	54,2060
VII.	10,5192	10,5249	19,4298	19,4305	0,0145	0,00790	54,2076
VIII.	13,8862	13,8937	25,6488	25,6499	0,0194	0,01074	54,2081
IX.	18,1874	18,1972	33,59275	33,59488	0,0257	0,01393	54,2088
X.	6,8462	6,8496	11,7216	11,72268	0,0091	0,00493	54,2069
						im Mittel	54,2078

Bestimmung des Verhältnisses von Silber und Chlorammonium.

Die schwankenden Resultate, welche man bisher bei dieser Bestimmung erhalten hat, rühren von freier Salzsäure, die der Salmiak nach starkem Erhitzen condensirt. Durch starkes Erhitzen wird Salmiak zersetzt, es bildet sich Stickgas und Wasserstoff und die freigewordene Salzsäure condensirt sich mit den Salmiakdämpfen. Um diesen Ueberschuss von Salzsäure zu bestimmen wandte St. ein Kalkwasser an, das in einem Cubikcentimeter eine Menge Kalk enthielt, welche 0,003201 gr. Salzsäure entsprach; der Säuregehalt wurde beim Neutralisiren so, dass weder Lakmus noch Curcuma verändert wurden, von $^1/_{200}$ bis $^1/_{12000}$ gefunden. St. bemerkt übrigens, dass auch ein bei Ueberschuss von Ammoniak gebildeter Salmiak Lakmus röthet. Den reinen Salmiak stellte er in folgender Weise dar.

Chlorammonium aus käuflichem Salmiak. — Eine gesättigte kochende Lösung von Salmiak, der von Eisen und anderen Metallen durch Schwefelammonium befreit worden war, wurde mit dem Zwanzigstel concent. Salpetersäure versetzt und vor organischem Staub geschützt abgedampft. Der Rückstand wurde wieder mit etwas Salpetersäure versetzt und abermals zur Trockne abgedampft. Die zusammengesetzten Ammoniake werden sammt einer bemerkbaren Menge Salmiak auf diese Weise zerstört. Der so gereinigte Salmiak diente zur Darstellung des Ammoniaks, aus dem durch direkte Vereinigung mit Salzsäure das Chlorammonium dargestellt wurde, das zur Behandlung der alkalischen Chloride diente.

Um das so gereinigte Salz in reines Chlorammonium überzuführen, wurde es dreimal bei möglichst niederer Temperatur sublimirt. Bei der ersten Sublimation enthielt das Salz im Hals des Kolbens immer zweifachschwefligsaures Ammoniak, es wurde daher bei Seite gestellt. Solange der sublimirte Salmiak sehr warm ist, ist er durchsichtig wie Glas und sehr elastisch, beim Erkalten wird er undurchsichtig und verliert an Elasticität.

Die Bestimmungen I, II, III und IV wurden mit einem solchen Salmiak gemacht; er verflüchtigte sich ohne Rückstand. Der Versuch V wurde mit einem Salmiak gemacht, der in einer trockenen

Atmosphäre von Ammoniak sublimirt worden war, der Versuch VIII mit einem Salmiak, der dreimal in wässrigem Ammoniak gelöst und nach dem Trocknen bis zum Zusammenballen erhitzt worden war.

Salmiak aus Chlorcalcium durch Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure. — Reiner weisser Marmor wurde in reiner Salzsäure gelöst, das erhaltene Chlorcalcium mit etwas Kalkmilch gekocht, die durch Glühen von etwas Marmor im Platintiegel bereitet worden war, filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Platingefäss geschmolzen. Das vollkommen farblose Chlorcalcium wurde in Wasser gelöst, die durch Absetzen geklärte Lösung in eine reine Ammoniaklösung gegossen und durch einen Strom Kohlensäure das Calcium gefällt; die farblose, schwach ammoniakalische Lösung wurde bis zur Häutchenbildung verdampft, das krystallisirte Salz getrocknet und zweimal sublimirt. Es diente für den VI. Versuch.

Ein Theil des erwähnten Salzes wurde in ammoniakalischem Wasser gelöst, im luftleeren Raum über geschmolzenem Kali zur Trockne verdampft und in Platin bei möglichst niederer Temperatur zweimal sublimirt; man erhielt damit das Resultat VII.

Ein anderer Theil desselben Salzes wurde im ammoniakalischen Wasser gelöst; nach dem Krystallisiren wurde die alkalische Mutterlauge dekantirt und das merklich sauer reagirende Salz unter eine Glocke über Kali gestellt. Nach vollkommenem Trocknen wurde es in der Röhre, in welcher es gewogen werden sollte, einen ganzen Tag hindurch einem Strom von reinem und trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, am folgenden der Ammoniakstrom durch einen Strom reiner Luft ersetzt bis alles Ammoniak entfernt war. Das Salz gab den Versuch IX.

Chlorammonium durch direkte Verbindung von Ammoniak und Salzsäure. — Das aus reinem Salmiak dargestellte Ammoniak wurde gewaschen und in, in einem Platingefäss enthaltenem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit, deren Geruch von dem aus käuflichem Salmiak erhaltenen Ammoniak völlig verschieden war, wurde nahezu mit Salzsäure neutralisirt; das entstehende Salz hat unter allen Umständen eine saure Reaction, es wird im Ammoniakstrom getrocknet und wie oben das Ammoniak durch Luft ver-

drängt. Es bedarf hierzu eines 24 Stunden dauernden Luftstroms. Das so erhaltene Salz ergab das Resultat X.

Derselbe Salmiak im Platingefäss in einer Ammoniakatmosphäre sublimirt und im luftleeren Raum gewogen, gab das Resultat XII.

Um den Einfluss der Ammoniakatmosphäre zu erfahren, wurde der vorhergehende Salmiak nochmals im Platingefäss und ebenfalls im luftleeren Raum gewogen. Es gab das Resultat XIII.

Auch durch Reduktion der Salpetersäure mit Zink und Schwefelsäure hat St. Ammoniak dargestellt und durch Kalk aus der Lösung abgeschieden; es besitzt ebenfalls einen weniger unangenehmen Geruch als das aus käuflichem Salmiak dargestellte Ammoniak. Nach der Auflösung in Wasser und Sättigung mit Salzsäure wird wie bei dem vorhergehenden Salz verfahren. Der daraus erhaltene Salmiak ist blendend weiss. Er gab das Resultat XI. nach dem Wägen in der Luft.

Die Mutterlaugen wurden eingedampft, der erhaltene Salmiak mit einem Ueberschuss von geschmolzenem und gepulvertem Kali vermischt, das sich entwickelnde durch zwei mit geschmolzenem und gepulvertem Kali angefüllte U förmige Röhren geleitet und in einem Platinkessel von 5 Liter Rauminhalt mit trockner reiner Salzsäure vereinigt. Das erhaltene ausserordentlich rein weisse Salz wurde in einer Ammoniakatmosphäre bis zum Zusammenballen erhitzt, in eine Glasröhre gebracht, dem Luftstrom ausgesetzt und im luftleeren Raum gewogen. Es lieferte das Resultat XIV.

Die dritte Colonne der folgenden Tabelle enthält das Gewicht, welches der verwendete Salmiak gehabt haben würde, wenn ihm die saure Reaction mit Ammoniak benommen worden wäre. Die Wägungen an der Luft gaben wegen der Condensation von Luft durch das Salz einen etwas zu hohen Werth. Bei ferneren Versuchen wird dieser Fehler leicht zu vermeiden sein.

Verhältnisswerthe von Silber und Chlorammonium.

	Gewicht des Salmiaks			Gew. des Silbers		Gew. des Ueberschusses von Silber nach der doppelten Zersetzung	Gew. d. dem Silberüberschuss entsprechenden Salmiaks	100,000 Silber sind äquiv. Chlorammonium	
	in der Luft	im luftleeren Raum	im luftleeren Raum u. als neutral vorausgesetzt	in der Luft	im luftleeren Raum			A. nach dem direkten Gew. des Salzes	B. nach dem Gew. des als neutral angenommenen Salze
I.	3,3885	3,3911	3,39373	6,8504	6,85083	0,00950	0,004712	49,568	49,606
II.	3,73025	3,73312	3,73437	7,54061	7,54108	0,01290	0,00645	49,581	49,605
III.	3,00675	3,00906	3,01141	6,0791	6,07872	0,0090	0,004464	49,572	49,610
IV.	4,99675	5.00060	5,00398	10,10115	10,10093	0,01505	0.00742	49,577	49,611
V.	6,2398	6,2446	6,24652	12,6090	12,6098	0,01875	0,00930	49,595	49,610
VI.	8,0765	8,0827	8,0852	16,3206	16,3216	0,0224	0,01110	49,588	49,604
VII.	3,99975	4,00283	4,00435	8,08304	8,08354	0,0119	0,00595	49,591	49,608
VIII.	1,92130	1,92278	1,92333	3,88237	3,88261	0,0055	0,00273	49,593	49,606
IX.	11,0004	11,0088	11,0103	22,22200	22,22336	0,0300	0,01490	49,600	49,608
X.	10,92155	10,92896	10,93151	22,06600	22,06734	0,0280	0,013888	49,599	49,602
XI.	12,25095	12,26038	12,26064	24,74838	24,74991	0,0305	0,01512	49,598	49,599
XII.	22,8606	22,8769	22,88778	46,1777	46,1814	0,0567	0,02812	49,597	49,600
XIII.	23,9534	23,9714	23,9734	48,3878	48,3908	0,0533	0,0262	49,591	49,599
XIV.	24.9272	24,9257	24,9278	50,3141	50,3173	0,0551	0,0273	49,592	49,601

Mittel der neun letzten Versuche 49,5944

Bestimmung der Verhältnisszahlen von salpetersaurem Silber und Chlorkalium.

Das Verhältniss zwischen salpetersaurem Silber und Chlorkalium wurde untersucht um die Synthese des salpetersauren Silbers zu controliren; ein Ueberschuss von Säure oder Wasser in dem erhaltenen Salz konnte auf diese Weise nachgewiesen werden. Es wurden drei Reihen von Versuchen angestellt.

Die erste Versuchsreihe wurde mit einem Salz angestellt, das aus reinem Silber erhalten und oft umkrystallisirt worden war. Die letzte Krystallisation wurde durch schnelles Abkühlen gestört, um das Salz in kleinen Krystallen zu erhalten. Nachdem es sechs Monate hindurch vor dem Licht geschützt über conc. Schwefelsäure gestanden hatte, wurde es in einem von organischen Substanzen befreiten Luftstrom geschmolzen bis sein Gewicht constant blieb.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit einem Salz angestellt, das in der Tabelle der Synthese des salpetersauren Silbers als VI. angeführt ist.

Für die dritte Versuchsreihe wurde ein durch Auflösen eines durch Elektrolyse des Cyansilberkaliums gewonnenen Silbers in Salpetersäure erhaltenes Salz verwendet. Es wurde geschmolzen und getrocknet wie bei der Synthese des salpetersauren Silbers S. 685 angegeben ist.

Das Chlorkalium war ein Theil jenes Salzes das zur Vergleichung mit dem Silber gedient hatte.

Das salpetersaure Silber der drei Darstellungen war weiss, blätterig und perlmutterglänzend; es reagirte neutral. Es wurde vor dem Wägen in kleine Stücke zerbrochen, in Platin geschmolzen, heiss in die Röhre gebracht, in welcher es gewogen werden sollte, und die Röhre unter eine Glocke mit Schwefelsäure gebracht. Da man der hygroscopischen Eigenschaft des salpetersauren Silbers wegen dieses nur auf 0,5 Milligr. genau wägen kann, so machte St. noch eine dritte Versuchsreihe, in welcher das Salz im luftleeren Raum getrocknet und gewogen wurde.

Das Gewicht des salpetersauren Silbers und des Chlorkaliums wurde nach Prouts Hypothese das erstere = 170, das letztere = 74,5 angenommen, das salpetersaure Silber in der fünfunddreissigfachen Menge Wasser gelöst, Salpetersäure zugefügt, mit dem Chlorkalium gefällt und wie früher verfahren.

Verhältniss von salpetersaurem Silber und Chlorkalium.

	Gew. des Chlorkaliums in der Luft	Gew. des Chlorkaliums im luftleeren Raum	Gew. des Silbers in der Luft	Gew. des Silbers im luftleeren Raum	Gewicht des Ueberschusses von Silber	Gew. des entsprechenden Chlorkaliums	100,000 salpeters. Silber sind äquiv. Chlorkalium
			Erste Reihe.				
I.	4,7218	4,72463	10,77850	10,78100	0,01323	0,00581	43,878
II.	5,1431	5,14618	11,74020	11,74295	0,01400	0,00615	43,875
III.	10,082	10,0862	23,0100	23,0155	0,02709	0,01190	43,875
IV.	15,3118	15,3210	34,9532	34,9614	0,04142	0,01817	43,874
						im Mittel	43,8755
			Zweite Reihe.				
V.	4,5159	4,5186	10,3086	1,3110	0,00960	0,00425	43,864
VI.	8,9457	8,9483	20,4140	20,4190	0,02126	0,009396	43,869
VII.	13,6931	13,7014	31,2574	31,2650	0,03685	0,01600	43,876
						im Mittel	43,870
			Dritte Reihe.				
VIII.	7,9796	7,9844	18,2210	18,2195	0,0162	0,0112	43,884
IX.	11,4234	11,4302	26,0855	26,0853	0,0223	0,0154	43,878
X.	12,5890	12,59655	28,7440	28,7438	0,0256	0,0177	43,885
						im Mittel	43,885
						im Mittel	43,8758

Bestimmung des Verhältnisses von salpetersaurem Silber und Salmiak.

Hierzu diente ein Theil des zu den vorhergehenden zwei ersten Versuchsreihen verwendeten salpetersauren Silbers. Für Nr. I. diente der Salmiak von Nr. IX, für II. der von XII, für III. u. IV. der von XIII.

	Gewicht des Salmiaks		Gew. des Silbers		Gewicht des Ueberschusses von Silber	Gewicht der entsprechenden Menge Salmiak	100,000 salpeters. Silber äquiv. Chlorammonium
	in der Luft	im luftleeren Raum	in der Luft	im luftleeren Raum			
I.	4,60790	4,61144	14,64974	14,65317	0,00898	0,00283	31,489
II.	6,9754	6,98077	22,1767	22,1819	0,01400	0,00440	31,490
III.	7,9061	7,91217	25,1372	25,1430	0,01496	0,00470	31,487
IV.	6,5788	5,5839	20,9171	20,9220	0,01230	0,00380	31,486
						im Mittel	31,488

Synthese des salpetersauren und schwefelsauren Blei's.

Die Darstellung des reinen Bleis bietet noch grössere Schwierigkeiten dar als die des Silbers. In einem Bleikessel wurde käufliches essigsaures Blei in heissem Wasser gelöst und bei 40° — 50° in Berührung mit sehr dünnen Bleiplatten gelassen, bis alles Kupfer und Silber gefällt war. Die filtrirte Lösung wurde in heisses, stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser getragen, das schwefelsaure Blei durch Decantiren gewaschen bis eine jede Spur Schwefelsäure entfernt war, und das essigsaure Salz durch eine Lösung von anderthalbkohlensaurem Ammoniak und Ammoniak in kohlensaures Blei verwandelt. Die vollständige Zersetzung erkennt man an dem Aufhören alles Aufbrausens, es wird dann abgegossen und das kohlensaure Blei durch Decantiren gewaschen. Um die letzten Spuren Eisen daraus zu entfernen, wird ein Theil durch vorsichtiges Erhitzen in einem Platintiegel in Oxyd verwandelt, der andere Theil in Salpetersäure unvollständig gelöst, zum Kochen erhitzt und mit dem Oxyd digerirt; die filtrirte Flüssigkeit wird sodann in eine Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak getragen. Das so erhaltene und getrocknete kohlensaure Blei enthielt keine Spur Eisen mehr, es wurde in kleinen Portionen in geschmolzenes Cyankalium getragen, das in einem matten Porcellantiegel enthalten war, letzterer wurde durch die beim Chlorsilber angegebene Weise vor dem Zerspringen geschützt. Das erhaltene Blei wurde nochmals mit Cyankalium geschmolzen bis es eine convexe und quecksilberglänzende Oberfläche annahm, und in eine stählerne Form ausgegossen; es war weisser und weicher als das gewöhnliche Metall und schien sich an der Luft rasch zu verändern.

Auch durch Schmelzen des kohlensauren Bleis mit schwarzem Fluss, der aus gereinigtem Seignette-Salz dargestellt worden war, und nachheriges Schmelzen an der Luft und sodann mit Cyankalium stellte St. reines Blei dar. Eine dritte Quantität Metall wurde durch Reduction des Chlorbleis gewonnen. Zu diesem Zweck wurde kohlensaures Blei mit einem Ueberschuss von Salzsäure behandelt, wobei die Spuren von Eisen gelöst blieben. Das gebildete Chlorblei wurde mit reiner Soda gemischt, in geschmolzenes Cyankalium getragen und das

reducirte Blei nochmals mit Cyankalium umgeschmolzen. Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chlorblei, Soda und schwarzem Fluss, Umschmelzen des Metalls an der Luft und sodann mit Cyankalium kann ebenfalls ein reines Blei erhalten werden.

Synthese des salpetersauren Bleis.

Zur Darstellung des salpetersauren Bleis wandte St. unter Beobachtung der beim Silber angegebenen, gegen Verlust schützenden Vorsichtsmassregeln eine concentrirte Säure an; sie wird durch das Blei zwar langsam zersetzt, löst dagegen nur Spuren von salpetersaurem Salz. Die Umwandlung von 150—200 Gramm Blei bei einer Temperatur von 70° — 80° nimmt 36 bis 48 Stunden in Anspruch. Sobald die Einwirkung begonnen hat, muss diese Temperatur Tag und Nacht erhalten werden, bis das Salz trocken ist. Wird diese Vorsicht vernachlässigt, so ist der Versuch als verloren zu betrachten; denn die getrocknete Salzmasse verliert dann sechs Wochen hindurch continuirlich an Gewicht. Bei allen Synthesen, welche in der Tabelle enthalten sind, wurde Tag und Nacht erhitzt, sobald die Einwirkung begonnen hatte, bis sich bei 125° — 130° keine Spuren Salpetersäure mehr entwickelten. Hält man den Kolben weit unter der Siedepunktstemperatur, so brauchen 150 bis 250 Gramm vier bis sechs Tage zur Auflösung. Das durch Abdampfen erhaltene, scheinbar trockne Salz muss acht Tage hindurch in einem trocknen Luftstrom von 140° bis 155° erhalten werden, worauf man die Temperatur bis 200° erhöhen kann, ohne dass es einen weiteren Gewichtsverlust erleidet, aber nicht weit über dieser Temperatur wird es zersetzt. Die Schwierigkeit, das Salz trocken zu erhalten, erklärt warum die Analysen desselben von Berzelius, Anderson und Svanberg so wenig übereinstimmen.

Es wurden von St. zwei Reihen von Synthesen des salpetersauren Bleis gemacht, in der ersten wurde das Salz gänzlich im Luftstrom getrocknet, in der zweiten zuletzt im luftleeren Raum bei 155°. Die grösste Differenz zwischen dem in der Luft und im luftleeren Raum getrockneten Salz war 0,0115 Gr. bei einer Salzmasse von 159,970 Gr., St. lässt es trotzdem unentschieden, ob bei der angewendeten Temperatur so grosse Salzmassen ohne Zersetzung getrocknet werden können.

Zu den Synthesen I. und II. diente ein Blei, das aus kohlensaurem Blei durch Reduction mit Cyankalium erhalten worden war; das zu III. und IV. war mit schwarzem Fluss und kohlensaurem Blei, das zu V. und VI. aus Chlorblei, Soda und Cyankalium, das zu VII. und VIII. aus kohlensaurem Blei und schwarzem Fluss, das zu IX. und X. aus Chlorblei mit Soda und schwarzem Fluss erhalten worden.

Synthese des salpetersauren Bleis.

	Gewicht des Blei's		Gew. des salpeters. Blei's.		100,000 Blei geben salpetersaures Blei
	in der Luft	im luftleeren Raum	in der Luft	im luftleeren Raum	
			Erste Reihe.		
I.	103,0075	103,000	164,748	164,778	159,978
II.	140,695	140,6887	225,033	225,0674	159,975
III.	110,2722	110,2672	176,381	176,408	159,982
IV.	141,999	141,9927	227,118	227,1527	159,975
V.	148,623	148,616	237,6695	237,702	159,968
VI.	124,3535	124,348	198,894	198,924	159,978
				im Mittel	159,974
			Zweite Reihe.		
VII.	100,007	100,000	159,948	159,970	159,970
VIII.	200,014	200,000	319,885	319,928	159,964
IX.	250,0175	250,000	399,843	399,8975	159,959
X.	250,0175	250.000	399,860	399,914	159,965
				im Mittel	159,9645

Synthese des schwefelsauren Blei's.

Es giebt keine Analyse, welche mehr Schwierigkeiten darbietet, als die des schwefelsauren Bleis. Alle Bestimmungen müssen in Platingefässen vorgenommen werden, da das Glas schon angegriffen wird ehe der Ueberschuss von Säure verjagt ist. Für die Darstellung des schwefelsauren Bleis wurden einige der oben angeführten salpetersauren Salze verwendet. Das Resultat I. der folgenden Tabelle wurde aus dem salpetersauren Blei VI. und die Resultate II, III, IV, V und

VI. aus den Salzen V, VII, VIII, IX. und X. erhalten. Das salpetersaure Salz wurde in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und in einer Platinretorte mit einer gewogenen Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach der nöthigen Ruhe wurde die klare saure Flüssigkeit mit einer Pipette hinweggenommen und in einem grossen Platintiegel verdampft, indem man die organischen Substanzen der Luft möglichst abhielt. Alle Waschwasser der Glasretorte, in der das salpetersaure Blei aufgelöst worden war, wurden dem schwefelsauren Blei hinzugefügt.

Mit einer kleinen Menge Schwefelsäure wurde der Inhalt der Platinretorte auf Salpetersäure geprüft und im Verhältniss als die Flüssigkeit in dem Tiegel verdampfte, wurde sie aus der Retorte ersetzt. Das schwefelsaure Salz in der Retorte wurde zur Entfernung des Ueberschusses von Schwefelsäure zweimal gewaschen und die Waschwasser in dem Platintiegel abgedampft. Der Retorteninhalt wurde im Wasserdampfbad getrocknet und hierauf zum Dunkelrothglühen erhitzt. Bei allen Versuchen erschienen hierbei nach Verflüchtigung von etwas Schwefelsäure salpetrige Dämpfe. Da diese Dämpfe von Spuren von salpetersaurem Blei herrühren konnten, so wurde das Salz nach dem Erkalten mit schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser übergossen, im Wasserbad getrocknet und von Neuem im Magnesiabad geglüht, wobei die rothen Dämpfe sich niemals wieder zeigten. Damit das schwefelsaure Blei während des Erkaltens keine Feuchtigkeit anziehe, wurde die Luft der Retorte durch Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Platintiegelinhalts bei 100° wurde der Platintiegel mit einem grösseren Porcellantiegel bedeckt, dessen Boden eine Oeffnung hatte, durch die eine Glasröhre bis nahe zur Flüssigkeit des Platintiegels geführt wurde. Es wurde ein Strom Ammoniak hindurchgeführt, um die Salpetersäure und die Schwefelsäure damit zu neutralisiren. Nachdem die Masse fest geworden war, wurde der Platintiegel im Magnesiabad langsam bis zum Rothglühen erhitzt. Bei ungefähr 300° zersetzt sich das schwefelsaure Ammoniak in flüchtige Produkte, in dem Tiegel bleibt nur schwefelsaures Blei und Spuren von fremden Substanzen, die aus dem Blei und der Schwefelsäure stammen. Es wird mit schwach mit Schwefelsäure angesäuer-

tem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Die Waschwasser der beiden ersten Versuche wurden nicht abgedampft, bei den folgenden wurden Rückstände von schwefelsauren Alkalien mit Spuren von Eisen und Kupfer erhalten, welche wogen:

Bei III. 0,0140
Bei IV. 0,0193
Bei V. 0,0190
Bei VI. 0,0205.

Das Blei enthielt demnach Spuren von Kalium und Natrium. Das von den Waschwassern herrührende schwefelsaure Blei hatte eine graue Färbung.

Nach fünfstündigem Abkühlen wurden Retorte und Tiegel, die zusammen tarirt worden waren, zusammen gewogen.

Da das schwefelsaure Blei in der Luft gewogen wurde, so sind die Bestimmungen mit einem kleinen Fehler behaftet, der bei den in Anwendung gekommenen grossen Salzmassen von einigem Einfluss sein und später berichtigt werden kann; er besteht in der Absorption von Luft durch das schwefelsaure Blei. Eine Correction der Gewichte wegen der Gegenwart von Kalium und Natrium anzubringen, war unstatthaft, da deren relative Mengen unbekannt waren; das Resultat würde übrigens dadurch höher ausfallen und das Prout'sche Gesetz noch weniger bestätigen.

Synthesen des schwefelsauren Blei's.

	Gew. des Blei's		Gew. des schwefels. Blei's		Gew. des von 100,000 Blei erzeugten schwefelsauren Bleis
	in der Luft	im luftleeren Raum	in der Luft	im luftleeren Raum	
I.	141,999	141,9925	207,9295	207,9388	146,443
II.	148,623	148,016	217,6045	217,6141	146,427
III.	100,007	100,000	146,4125	146,419	146,419
IV.	200,014	200.000	292,850	292,864	146,432
V.	250,0175	250,000	366,0365	366,0525	146,421
VI.	250,0175	250,000	366,041	366,0575	146,423
				im Mittel	146,4275

Analyse des chlorsauren Kalis.

Die Darstellung des chlorsauren Kalis ist bereits oben angegeben worden. Obgleich frei von anderen Verunreinigungen enthielt es Spuren von Kieselsäure, die ihm nicht ohne Zersetzung entzogen werden können. Die Zersetzung des Salzes wurde nach zwei Methoden vorgenommen, welche entgegengesetzte Fehler geben.

Zersetzung des chlorsauren Kalis durch die Hitze. — Die Zersetzung des Salzes fand in einem Kolben statt, an dessen langem, rechtwinklig gebogenen Halse eine Armatur mit Hahn angekittet war; als Gegengewicht diente ein ähnlicher Kolben. Nach dem Einfüllen des Salzes wurde der Kolben im Oelbad auf 200° erhitzt und mehrmals abwechselnd leer gepumpt und mit trockner Luft gefüllt; er wurde hierauf gewogen und sein Hals mit Asbest gefüllt, der mit Königswasser behandelt und geglüht worden war, durch Auspumpen getrocknet und mit einer Glasröhre verbunden, die mit Silberpulver gefüllt war; der letzteren Röhre folgten drei U förmige, mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthaltende Röhren, eine in das Wasser einer Woulf'schen Flasche tauchende und eine zum Auffangen des Sauerstoffs dienende gekrümmte Röhre.

Bekanntlich verlangt die langsame Zersetzung des chlorsauren Kalis die äusserste Vorsicht, wenn der Versuch gelingen soll, sie geht dafür aber auch mit grosser Regelmässigkeit von Statten, wenn sie einmal eingeleitet ist; nur 5 — 6 Quadratcentimeter der Oberfläche des Kolbens dürfen das Magnesiabad berühren. Hat die Sauerstoffentwicklung nachgelassen, so häuft man die Magnesia um den Kolben und erhitzt zum Dunkelrothglühen, auch der obere Theil des Kolbens und ein Theil seines Halses muss durch Auflegen von einem Metallgeflechte und glühenden Kohlen erhitzt werden. Die das Silber enthaltende Glasröhre wurde während der Operation im Glühen erhalten, es konnte indessen nicht dadurch verhindert werden, dass eine, wenn auch höchst unbedeutende Spur von Chlor mit dem Sauerstoff hindurch ging, ohne sich mit dem Metall zu verbinden. Die Schwefelsäureröhren nahmen bei keinem Versuch um mehr als 0,004 Gr. zu. Bezüglich der Wägungen wurden besondere Kunstgriffe beobachtet.

Zersetzung des chlorsauren Kali durch Salzsäure.

— Für die Zersetzung des chlorsauren Kalis mit Salzsäure dienten ähnliche, mit grosser Vorsicht zum Auspumpen hergerichtete Kolben. Nach dem Austrocknen und Wägen des Salzes wird es mit etwas Wasser übergossen und in letzteres ein Strom reiner Salzsäure geleitet, die austretenden Gase werden durch einen Waschapparat von dem mitgerissenen Salz befreit; der Bauch des Kolbens selbst ist ganz von Eis umgeben. Ist der Salzsäurestrom zu stark, so erhitzt sich die Flüssigkeit trotz des sie umgebenden Eises und die mit dem Chlor sich entwickelnde chlorige Säure wird unter Zerstörung des Apparats zersetzt; ist der Salzsäurestrom zu schwach, so bildet sich Chlorhydrat, welches das chlorsaure Kali einhüllt und der Versuch ist kaum zu Ende zu führen. Zur Vermeidung dieser Uebelstände wurde das Salz bei den zwei letzten Analysen vor der Zersetzung geschmolzen, wobei es keinen Sauerstoff verlor. Das so behandelte Salz giebt bei der Zersetzung durch Salzsäure keine bemerkbare Menge von chloriger Säure aus. Nach Beendigung der Zersetzung wird das Eis durch warmes Wasser ersetzt, das Waschwasser in den Kolben gebracht und zur Trockne abgedampft. Um die durch das trockne Salz zurückgehaltene Salzsäure zu entfernen, wurde eine kleine gewogene Menge trocknes chlorsaures Kali und etwas Wasser zugefügt und der Kolben in einem Magnesiabad erhitzt.

Die durch Verdunsten der Chlorkaliumlösung erhaltene Flüssigkeit enthielt keine Spur fester Bestandtheile.

Erste Reihe.

Sauerstoff durch Erhitzen entwickelt.

	Gew. des chlorsauren Kalis		Gew. des entwickelten Sauerstoffs		Gew. des durch das Silber aufgenommenen Chlors	Gew. des entsprechenden Sauerstoffs	Gew. des corrig. Sauerstoffs	Sauerstoff aus 100,000 chlors. Kali	Chlorkalium aus 100,000 chlors. Kali
	in der Luft	im Vac.	in der Luft	im Vac.					
I.	69,8835	69,8730	27,3735	27,3694	0,0075	0,0068	27,3636	39,1620	60,8380
II.	82,1385	82,1260	32,1745	32,1697	0,0110	0,0085	32,1612	39,1605	60,8395
III.	86,5140	86,5010	33,8775	33,8725	0,0025	0,0020	33,8705	39,1560	60,8440
IV.	132,9430	132,9230	52,0570	52,0492	0,0085	0,0060	52,0430	39,1527	60,8473
V.	127,2315	127,2125	49,8205	49,8130	0,0036	0,0028	49,8102	39,1550	60,8450
							im Mittel	39,1572	60,8428

Zweite Reihe.

Sauerstoff durch Salzsäure entwickelt.

	Gew. des chlorsauren Kalis		Gew. des zuletzt zugefügten chlorsauren Kalis	Totalgew. des chlorsauren Kalis	Gew. des Sauerstoffs		Sauerstoff aus 100,000 chlors. Kali	Chlorkalium aus 100,000 chlors. Kali
	in der Luft	im Vac.			in der Luft	im Vac.		
VI.	58,7360	58,727	1,000	59,727	28,8865	28,8830	39,150	60,850
VII.	90,8810	90,7975	5,000	95,7975	37,5075	37,5020	39,147	60,853
VIII.	142,3390	142,318	5,000	147,318	57,6925	57,6840	39,156	60,844
						im Mittel	39,1510	60,8490
						Mittel der 2 Versuchsreihen	39,1540	60,8460

Analyse des schwefelsauren Silbers.

Wegen der unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche sich der Synthese des schwefelsauren Silbers entgegenstellten, machte St. nur die Analyse desselben. Er bestimmte den Silbergehalt des Salzes durch Reduction desselben mit Wasserstoff. Das verwendete Salz war nach drei verschiedenen Methoden bereitet worden: 1° durch Zersetzen des salpetersauren Salzes durch Schwefelsäure; 2° durch Erhitzen von reinem Silber und Schwefelsäure in einer Platinretorte; 3° durch Umkrystallisiren des vorhergehenden aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

Das schwefelsaure Silber zersetzt sich nicht in der Dunkelrothglühhitze, wenn man es vor dem organischen Staub der Luft geschützt in einem Platingefässe erhitzt; Glas wird durch das schmelzende Salz angegriffen. Durch langsames Krystallisiren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser konnte St. Prismen von 11,8 Gr. mm Gewicht erhalten. Die Zersetzung des schwefelsauren Silbers fand in einer zu dreiviertel damit angefüllten Röhre von böhmischem Glas Statt, die in eine grössere, zum Auspumpen eingerichtete Röhre eingeführt werden konnte; das angewendete Wasserstoffgas war trocken und absolut rein. Bei Anwendung einer mässigen und constanten Temperatur geht die Zersetzung sehr regelmässig von statten. Der leere Theil der Röhre muss bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt sein, welche letztere hier durch den Wasserstoff in schweflige Säure oder Schwefel und Wasser zerlegt wird. Bei zu hoher Temperatur entsteht im Anfang Wasser und Schwefelsilber, während bei gut geleiteter Operation nur Schwefelsäure entsteht; aus dem Schwefelsilber entwickelt sich später Schwefelwasserstoff, die Bildung desselben konnte niemals von St. gänzlich vermieden werden. Das Silber wurde am Ende der Operation zum Dunkelrothglühen erhitzt und durch einen Luftstrom das Schwefelsilber zerstört. Eine kurze Strecke des leeren Theils der Röhre fand sich jedesmal nach Beendigung der Operation mit einem Silberspiegel beschlagen; die von der Säure fortgerissenen Silberspuren waren zu schwach, um wägbar zu sein. Nach dem Wägen wurde das Silber in Salpetersäure gelöst und auf Schwefel geprüft, er wurde bei keinem

Versuch vorgefunden. Auch die Reductionsröhre wurde auf einen Gewichtsverlust geprüft, sie verlor niemals mehr als 0,002 Gr.

Analyse des schwefelsauren Silbers.

Nr	Gewicht des schwefelsauren Silbers		Gewicht des Silbers		100,000 schwefelsaures Silber geben Silber
	in der Luft	im Vacuum	in der Luft	im Vacuum	
			Erste Reihe.		
I.	72,141	72,137	49,922	49,919	69,200
II.	60,2545	60,251	41,6945	41,692	69,197
			Zweite Reihe.		
III.	81,028	81.023	56,074	56,071	69,204
IV.	83,120	83,115	57,5265	57,523	69,209
			Dritte Reihe.		
V.	55,7195	55,716	38,5615	38,5595	69,207
VI	63,926	63,922	44,238	44,2355	69,202
				im Mittel	69,203

Schlussfolgerungen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die zur Zeit gebräuchlichen Atomgewichte mit den Versuchen von St. nicht in Einklang zu bringen sind, man mag die Maximal-, die Minimal-, oder die Durchschnittswerthe dieser Versuche annehmen. Die Atomgewichte der in die obigen Untersuchungen gezogenen Körper sind nach den Bestimmungen von St.:

Atomgewicht	des Silbers	107,943
„	des Chlors	35,46
„	des Kaliums	39,13
„	des Natriums	23,05
„	des Ammoniums	18,06

Atomgewicht des Stickstoffs (aus der Synthese des salpeters. Silbers) 14,041
„ des Schwefels 16,0371
„ des Bleis (aus der Synthese des Schwefelbleis) 103,453
„ des Bleis (aus der Synthese des salpeters. Bleis) . . . . . . 103,460.

Zwischen dem Ammonium und dem Stickstoff besteht, wie man sieht, eine Differenz von 4,02 anstatt 4,00, woraus hervorgeht, dass entweder die Synthese des salpetersauren Silbers nicht richtig, oder dass das Atomgewicht des Wasserstoffs um 0,005 zu niedrig angenommen ist. St. glaubt, dass das Letztere in der That der Fall sei, und gedenkt diese wichtige Frage durch Synthese des Wassers nach einer neuen Methode zu entscheiden. J. Schiel.

Bericht über die Sitzungen der chemischen Section der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Königsberg i./Pr.

Von G. Lewinstein.

In der vorbereitenden Sitzung am 16. September wurde zunächst Prof. Böttger aus Frankfurt a./M. zum Vorsitzenden für die erste ordentliche Sitzung gewählt, alsdann übergab Herr Prof. Werther eine von Herrn Dr. Ed. Lichtenstein in Berlin eingegangene Schrift *„über Ozon,“* begleitet von 27 Fragen, welche der Einsender gern zur Sprache gebracht wissen will. Die Schrift wird dem Prof. Böttger zur Berichterstattung übergeben.

I. Sitzung; am 17. Sept.

Vorsitzender: Prof. Böttger.

Böttger theilt zuerst bezüglich des ihm übertragenen Referats über die von Dr. Ed. Lichtenstein eingesandten 27 Fragen „über Ozon“ mit, dass einestheils bei der beschränkten Zeit ein ausführ-

liches Eingehen auf dieselben nicht möglich sei, andererseits auch die Ozonbestimmungen mit dem alten Reagens, dem Jodkalium haltigen Stärkepapier vorgenommen seien, dessen Unzulässigkeit Houzeau schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat.

Böttger spricht alsdann über das electrolytisch ausgeschiedene Antimon, dessen Natur noch immer nicht aufgeklärt ist; soviel steht fest, dass es ein Gemenge von Antimon und Chlorantimon ist, dessen Gehalt an Chlorantimon von 3—8% schwankt. Die Temperatur bei der Explosion steigt über 200°.

Limpricht ist geneigt, das mit dem Antimon gemengte Chlorantimon für eine dem Chlorstickstoff analoge Verbindung zu halten, was bei der Analogie zwischen Stickstoff und Antimon gerechtfertigt erscheint.

Böttger spricht alsdann über electrolytisch ausgeschiedenes Eisen, und zeigt einige Medaillen-Abdrücke von Eisen. Als beste Lösung empfiehlt er eine Auflösung von zwei Gewichtstheilen Eisenvitriol und einem Gewichtstheil Salmiak und Anwendung eines sehr schwachen Stromes. Es entwickelt sich bei der Electrolyse gleichzeitig mit der Abscheidung des Eisens Wasserstoff, wodurch das niedergeschlagene Eisen leicht ungleich wird. Die erhaltenen Abdrücke von reinem Eisen sind sehr hart und spröde wie Glas. Dieses Verfahren, Eisen niederzuschlagen, empfiehlt er auch als das beste zum sogenannten Verstählen der Kupferplatten.

Derselbe sprach sodann über eine perpetuirliche Ozonquelle. Es ist dies die langsame Zersetzung des übermangansauren Kalis, welches B. auf folgende Weise darstellt: Er schmilzt 4 Theile Kali mit 2 Theilen chlorsaurem Kali in einem Eisentiegel; wenn die Sauerstoffentwicklung anfängt, wird der Tiegel vom Feuer genommen, und 1 Theil Braunstein unter fortwährendem Umrühren zugesetzt, und wieder erhitzt, bis der Inhalt fest erscheint. Die Masse wird dann mit 80 Theilen Wasser übergossen, gekocht, und alsdann Kohlensäure hindurchgeleitet, bis die Flüssigkeit roth, ohne grüne Ränder erscheint. Man giesst jetzt klar ab, filtrirt den Rest durch Schiessbaumwolle, und dampft die Flüssigkeit auf die Hälfte ab; beim Erkalten giebt sie alsdann grosse Krystalle von übermangansaurem Kali. Ueberschüttet man 2 Gewichtstheile übermangansaures Kali mit drei Gewichtstheilen

Schwefelsäure, so erhält man einen Brei, der sehr lange Zeit Ozon entwickelt, welches sich durch das Houzeau'sche Reagens, schwach geröthetes Lakmuspapier mit Jodkalium getränkt, leicht nachweisen lässt.

Mischt man 2 Theile übermangansaures Kali mit 1 Theil Schwefelsäure, so erhält man ein sehr starkes Oxydationsmittel, welches Terpentinöl u. dergl. augenblicklich bei der Berührung entzündet.

Mischt man 1 Theil übermangansaures Kali mit 2 Theilen Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Wasser zu und bedeckt das Gemisch mit einer Glocke, so füllt diese sich mit violett-rothen Dämpfen; aller Wahrscheinlichkeit nach verdampft durch die eintretende Erwärmung ein Theil des zugesetzten Wassers, und werden dabei Partikelchen des übermangansauren Kalis mit fortgerissen, die die Färbung hervorbringen.

Um auch andere übermangsaure Salze darzustellen; bereitet sich B. übermangansauren Baryt, indem er 1 Theil Braunstein mit 2 Theilen Kali schmilzt, und zur Lösung der Masse Barytwasser zusetzt, so lange noch ein blauer Niederschlag von mangansaurem Baryt erfolgt. Diese wird in Wasser suspendirt, und durch Hindurchleiten von Kohlensäure in übermangansauren Baryt verwandelt.

Dr. Scheibler aus Stettin sprach über wolframsaure und metawolframsaure Salze; er fügte seinen früheren Publicationen über diesen Gegenstand [1]) seine Versuche über das Atomgewicht des Wolframs hinzu. Dasselbe hat er durch Analyse des chemisch reinen metawolframsauren Barytsalzes übereinstimmend mit Schneider und Dumas = 92 gefunden. Diese wiederholte Bestimmung war desshalb von Interesse, weil in neuerer Zeit Riche eine im Laboratorium von Dumas ausgeführte Arbeit veröffentlicht hat, bei der er das Atomgewicht des Wolframs = 87 gefunden hat. Als eine interessante electrolytische Zerlegung des glühend geschmolzenen wolframsauren Natrons führt S. an, dass sich dabei an der Kathode ein wolframsaures Wolframoxyd-Natron in stahlblauen, dichroitisch-purpurroth glänzenden Würfeln ausscheidet, während an der Anode Sauerstoffgas auftritt.

1) Berl. Acad. Ber. 1880. April. —

II. Sitzung; am 18. Sept.

Vorsitzender: Prof. Limpricht.

Prof. Böttger spricht zuerst über die explosiven Verbindungen des Acetylens mit Metalloxyden, und zeigt einige dieser Verbindungen sowie ihre leichte Explodirbarkeit durch Erhitzen, durch Schlag, durch Berührung mit Jod u. s. f.; bei der Explosion bleibt das betreffende Metall gemengt mit einer sehr voluminösen Kohle zurück. Alsdann macht er darauf aufmerksam, dass er schon vor längerer Zeit gezeigt hat, dass beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff, oder von einem Gemisch von Schwefel und chlorsaurem Kali ein Licht erzeugt wird, welches sehr viel ultraviolette Strahlen enthält, und desshalb zur Erzeugung photographischer Bilder in sehr kurzer Zeit besonders geeignet ist. In neuester Zeit wird dieses Licht zu diesem Zweck angewandt, und zeigte B. zwei so erzeugte Photographien vor. Anknüpfend hieran zeigt B. eine Anzahl farbiger Photographien, die durch Anwendung verschiedener Salzlösungen erhalten werden, und zwar erhält man:

Bei Anwendung von saurem chromsaurem Kali ein braunes Bild;

bei Anwendung von oxalsaurem Eisenoxyd scheidet sich an den vom Licht getroffenen Stellen hellgelbes oxalsaures Eisenoxydul ab, durch Einlegen in eine verdünnte Höllensteinlösung wird das Bild sichtbar gemacht, durch Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak kann man die Farbe bis dunkelschwarz steigern, durch Anwendung von Chlorgold wird das Bild braun.

Wendet man eine Lösung von 40 gr. Nitroprussidnatrium in 1 Unze Wasser an, so erhält man beim Einlegen in eine Eisenvitriollösung ein blaugraues Bild, dessen Nüance je nach der Concentration der Eisenvitriollösung verschieden ist.

Eine ziemlich gesättigte Lösung von oxalsaurem Uranoxyd-Kali giebt durch Chlorgold ein violettes Bild, durch salpetersaures Silberoxyd ein rothbraunes Bild.

Dr. *Scheibler* zeigte einen neuen Apparat zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure, welcher die grösste Genauigkeit erreichen lässt. Es ist dies eine vervollkommnete Construction

des von ihm früher [1]) beschriebenen Apparats zur Bestimmung der Kohlensäure für technische Zwecke. Die Einrichtung des Apparats ist aus beigefügter Zeichnung (Fig. 1 Taf. III.) ersichtlich. In das Gefäss A wird die gewogene Substanz gethan, dann in D ein Gemisch von 4 C. C. Salzsäure und 4 C. C. Wasser, darauf ein luftdicht schliessender Stopfen aufgesetzt, durch welchen das Rohr E geht, welches durch einen Kautschukschlauch F mit einem Ballon von dünnstem Kautschuk, G. verbunden ist, der sich in der Wolfeschen Flasche B befindet. In der zweiten Oeffnung dieser Flasche ist ein Glasrohr N mit einem Kautschukverschluss eingesetzt, aus der dritten Oeffnung führt das Rohr H, welches fest mit dem getheilten Rohr J verbunden ist. Dieses communicirt mit dem oben offenen Rohr K; die beide verbindende Röhre hat einen Abfluss, welcher mittelst des Quetschhahns L geschlossen werden kann, und bis zu dem Boden der Wulf'schen Flasche C reicht, in deren andere Oeffnung ein Kautschukrohr M eingesetzt ist.

Bei der Anwendung des Apparats werden nun die Röhren J und K mit Wasser gefüllt, und durch Oeffnen des Hahns L das Niveau in beiden gleich und auf 0 eingestellt. Ist nun die Substanz in A gebracht, D mit dem Gemisch von Salzsäure und Wasser gefüllt und alles fest verschlossen, so lässt man durch Schütteln von A allmählig Salzsäure auf die Substanz fliessen. Die dadurch entwickelte Kohlensäure wird den Raum von A und den Ballon G ausfüllen, und letzteren aufblähen. Der Zweck dieses Ballons ist, die Absorption der Kohlensäure durch das in J befindliche Wasser zu verhindern, wodurch Fehler entstehen würden. Durch zeitweises Oeffnen des Hahns L stellt man in den Röhren K und J das Niveau gleich, so dass gar kein Druck im Innern stattfindet, nach Beendigung der Entwicklung wird das Niveau in J und K genau gleich eingestellt, und die Anzahl der Cubikcentimeter abgelesen. Durch Oeffnen der Flasche A und des Hahns L, und durch Luft einblasen in M werden die Röhren J und K wieder gefüllt, und der Ballon G wieder zusammengedrückt, so dass der Apparat gleich wieder zum Gebrauch fertig ist.

---

1) Mohr, Titrirbuch, II. pag. 172.

Um aus dem gefundenen Volumen Kohlensäure das Gewicht desselben zu finden, giebt S. die Formel

$$G = \frac{(n + p)\ 0.00198\ (b + s)}{(1 + 0,0037t)\ 760}$$

worin:

n das Volumen der entwickelten Kohlensäure, wie es in f abgelesen wird,

p das Volumen der von den 8 C.C. verdünnter Säure absorbirten Kohlensäure,

b der Barometerstand,

s die Tension des Wasserdampfs, der

t der Temperatur entspricht, bedeutet.

S. hat p durch eine Reihe von Versuchen ermittelt, und dasselbe gleich 3,2 C.C. = 0,00611 grm. CO_2 gefunden, jedoch muss man soviel Substanz anwenden, dass sich über 70 C.C. Kohlensäure entwickeln, entwickelt sich weniger, so ist p etwas kleiner.

Versuche, die S. mit diesem Apparat anstellte, gaben sehr befriedigende Resultate, so z. B.

Angewandt.	Berechnet.	Gefunden.
0,4926 CO_3Ca	0,216744 grm. CO_2	116,6 CC. 0,217846 gr.
0,1941 CO_3Na	0,08057 grm. CO_2	0,080058 grm. CO_2.

Die III. Sitzung; am 19 September.

Vorsitzender: Prof. Werther.

Prof. *Böttger* sprach zuerst über Darstellung des Wasserstoffsuperoxydhaltigen Aethers und die Anwendung desselben als Reagens auf Chromsäure, eine Mittheilung, die wir schon früher veröffentlicht haben[1]). Sodann sprach er über das Copiren von Kupferstichen, welches er auf die Weise vornimmt, dass er eine Lösung von 3—6 Gran Jodkalium (oder Jodkadmium) in 3 Unzen verdünnter Schwefelsäure (1:100) breitet, und den Kupferstich von dieser Lösung vollständig

1) Diese Zeitschr. III, pag. 665.

durchziehen lässt. Alsdann wird der durch Fliesspapier von der überflüssigen Flüssigkeit befreite Kupferstich auf gewöhnliches mit Stärke appretirtes Papier (am besten Papier, wie es die Photographen verwenden) einige Minuten stark aufgepresst, und man erhält eine blaue Copie des Originals. Die Copien sind ebenso wie die Daguerrotype verkehrt, doch sind sie sehr fein und glatt, sie halten sich aber nicht, sondern verschwinden nach einigen Tagen wieder vollständig. Wendet man statt des Papiers die sogenannte Copierleinwand an, so wird das Bild allerdings nach einigen Tagen blässer, hält sich jedoch dann in diesem blassen Ton sehr lange. Auffallend ist, dass sich Lithographien und Letterndruck auf diese Weise nicht copiren lassen, wahrscheinlich hat dies seinen Grund in der angewendeten Schwärze.

Dr. *Scheibler* zeigte alsdann einige neue Apparate vor:

1) Einen neuen Apparat zum Trocknen und Wägen von Filtern, der erlaubt, während des Trocknens einen Strom warmer Luft hindurchzuleiten. Die Einrichtung ist aus Fig. II, Taf. III leicht zu ersehen, und

2) Eine etwas veränderte Form einer Trockendose, um Substanzen über Schwefelsäure zu trocknen.

Darauf sprach er über die Einrichtung der Büretten und theilte mit, dass er seine sämmtlichen Büretten vor dem Calibriren sorgfältig reinige und trockne, dann mit geschmolzenem Paraffin fülle, und dieses abfliessen lasse. Es bleibt nur eine dünne Paraffinschicht zurück, welche bewirkt, dass die Flüssigkeiten das Glas nicht benetzen, wodurch also die durch Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Bürette bedingte Fehlerquelle fortfällt. Die Paraffinschicht wird durch keine der angewandten Lösungen, selbst nicht durch Chamäleonlösung angegriffen; man kann statt Kalilauge Natron zum Titriren anwenden, ohne befürchten zu müssen, dass die Bürette Risse bekommt, und die Glashähne werden nicht mehr durch die Flüssigkeit in der Bürette festgekittet.

Prof. *Werther* zeigte im Nebenzimmer die Gladston'schen Linien im Didymspectrum.

IV. Sitzung; am 19. September.

Vorsitzender: Dr. Müller aus Berlin.

Apoth. *Wittrin* aus Heiligenbeil findet den Grund, dass sich das

von *Böttger* angegebene Verfahren, Kupferstiche zu copiren, nicht auch auf Lithographien und Letterndruck anwenden lasse, darin, dass ein Kupferstich ein erhabenes Bild sei, während Letterndruck vertieft sei.

Einige der Anwesenden, besonders Prof. *Böttger* treten dem jedoch entgegen; sie sind der Ansicht, dass dies in dem Unterschied der der betreffenden Schwärzen beruhe.

Böttger zeigt darauf mehrere Präparate, deren Aufzählen für den Leser kein Interesse hat.

Scheibler hat unterdessen eine Kohlensäurebestimmung mit seinem Apparat ausgeführt, die trotz der nur oberflächlichen Barometer- und Thermometerbestimmung ein der berechneten Menge sehr nahe kommendes Resultat gab.

Aus den allgemeinen Sitzungen wollen wir nur den Vortrag des Dr. *Bail* aus Posen mittheilen. Wenn er auch nicht chemischen Inhalts, so ist er doch für den Chemiker von Interesse, er betrifft die Gährung. B. sprach besonders über künstliche Hefenbildung. Er hat gefunden, dass die Samen von *Mucor mucedo* in Würze zur echten guten Bierhefe auskeimen. Er hat mit dieser künstlich erzeugten Bierhefe ein Fässchen Bier bereitet, welches er den Herren zur Prüfung vorlegt, während er den Damen Kuchen vorsetzt, der mit dieser Hefe bereitet ist. B. hat nachgewiesen, dass *Mucor mucedo*, *Empusa muscae* (der Pilz der Fliegenepidemie) und *Achlya prolifera* als Formen derselben Species zusammengehören. Er erklärt, gestützt auf diese Beobachtungen, sowie auf die Entscheidung der Bandwurmfrage, dass es wirklich in gewissem Sinne Urthiere und Urpflanzen gegeben hat, und dass eine der vorgenannten Formen, vielleicht *Mucor mucedo* selbst eine solche Urpflanze sei, nur sie brauchte geschaffen zu werden, und es entwickelten sich aus ihr jene drei bisher als durchaus verschiedene Species angesehenen Formen, nämlich in den Fliegen an der Luft Empusa muscae, im Wasser Achlya prolifera, in der Würze Hormiscium cerevisiae.

Ueber zweiatomige Phosphor- und Arsenbasen.

Von *W. A. Hofmann.*

Compt. rend. LI. 313 (27. Aug. 1860.)

Digerirt man ein Gemenge von Monobromäthyltriäthylphosphoniumbromür und Triäthylarsin in einer verschlossenen Röhre bei 100°, so erhält man nach 24 Stunden eine krystallinische Masse, welche Aethylen-Heräthylphospharsonium-Dibromür ist:

$$[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3P]Br + (\Theta_2H_5)_3As = \left[(\Theta_2H_4)'' \left\{ \begin{matrix} (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta_2H_5)_3As \end{matrix} \right. \right]'' Br_2.$$

In der Kälte giebt es mit Silberoxyd behandelt eine kaustische Base, ein Dioxyd:

$$\Theta_{14}H_{36}PAs\Theta_2 = \left. \begin{matrix} [(\Theta_2H_4)(\Theta_2H_5)''_6PAs] \\ H_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2,$$

deren physikalische und chemische Eigenschaften, denen der Verbindungen der Phosphammoniume und der Diphosphoniume ähnlich sind. Die Salze des Phospharsoniums sind meistens krystallinisch; das Dichlorür und das Dijodür bilden schöne Nadeln. Mit den Chloriden des Zinns, des Goldes und des Platins geht das Dichlorür Verbindungen ein. H. hat vorzüglich die Platinverbindung untersucht; sie ist anscheinend amorph, unlöslich in Wasser, in concentrirt heisser Salzsäure dagegen löslich, die Lösung setzt beim Erkalten prachtvolle orangegelbe Krystalle ab, welche dem Trimetrischen System angehören; ihre Zusammensetzung ist:

$$\Theta_{14}H_{34}PAsPt_2Cl_6 = \left[(\Theta_2H_4) \left\{ \begin{matrix} (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta_2H_5)_3As \end{matrix} \right. \right]^{*)} Cl_2,\ 2PtCl_2.$$

Die Verbindungen des Phospharsoniums, besonders das Bioxyd sind weniger beständig als die entsprechenden Glieder der Diphosphonium und Phosphammoniumreihen. Beim Kochen spaltet sich die freie Base in Triäthylarsin und Oxäthyl-Triäthylphosphoniumoxyd:

$$\left. \begin{matrix} (\Theta_2H_4)(\Theta_2H_5)_4PAs \\ H_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2 = (\Theta_2H_5)_3As + \left. \begin{matrix} [(\Theta_2H_5\Theta)(\Theta_2H_5)_3P] \\ H \end{matrix} \right\} \Theta.$$

J. S.

---

*) Die Originalabhandlung enthält in Beziehung auf diese Formel einen Druckfehler; die Verbindung entspricht ohne Zweifel der von H. früher beschriebenen Verbindung $[(\Theta_2H_4)(\Theta_2H_5)_6P_2]Cl_2,\ 2PtCl_2$.

Ueber die mehratomigen Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsenikreihen.

Von W. Hofmann.

Compt. rend. LI. 395 (10. Sept. 1860).

Bei dem Studium dieser Verbindungen ist H. zu einigen allgemeinen Ansichten über die Construction derselben gelangt. Bei der Reaction zwischen den Monoaminen und den zweibasischen Chlorüren und Bromüren kann, wenn man das Aethylendibromür als Beispiel nimmt, dasselbe zwei Molecüle oder ein Molecül Monoamin binden und zwei Reihen von Salzen bilden, eine einatomige und eine zweiatomige, welche sich in Beziehung auf das Ammoniak in folgender Weise ausdrücken lassen:

I. Zweiatomige Reihe. Aethylenbasen.	II. Einatomige Reihe. Bromäthylbasen.
$[(\overset{\prime\prime}{C_2H_4})H_6N_2]''Br_2$	$[(C_2H_4Br)H_3N]Br$
$[(\overset{\prime\prime}{C_2H_4})_2H_4N_2]''Br_2$	$[(C_2H_4Br)_2H_2N]Br$
$[(\overset{\prime\prime}{C_2H_4})_3H_2N_2]''Br_2$	$[(C_2H_4Br)_3HN]Br$
$[(\overset{\prime\prime}{C_2H_4})_4N_2]''Br_2$	$[(C_2H_4Br)_4N]Br.$

Es sind dies nicht die einzigen Producte, welche sich bilden können. In der zweiten Reihe kann das Brom theilweise oder ganz als Bromwasserstoffsäure, die sich auf Kosten des Wassers oder des Aethylens bildet, eliminirt werden. Im ersten Fall wird das Brom durch den moleculären Rest $H\Theta$ ersetzt, die Bromäthylbase verwandelt sich in eine Oxäthylbase; im zweiten Fall verliert die Gruppe C_2H_4Br einfach Bromwasserstoff und man erhält Vinylbasen. Man erhält daher zwei andere Gruppen, welche sich ausdrücken lassen durch die Formeln:

III. Oxäthylbasen.	IV. Vinylbasen.
$[(C_2H_4H\Theta)H_3N]Br$	$[(C_2H_3)H_3N]Br$
$[(C_2H_4H\Theta)H_2N]Br$	$[(C_2H_3)_2H_2N]Br$
$[(C_2H_4H\Theta)HN]Br$	$[(C_2H_3)_3HN]Br$
$[\Theta_2(_2H_4H\Theta)N]Br$	$[(C_2H_3)_4N]Br.$

Bei der experimentellen Bestätigung dieser Ideen kann man ungewöhnliche Complication vermeiden, wenn man das Ammoniak durch primäre, secundäre und tertiäre Monoamine ersetzt und so die Bildung weniger interessanter Körper vermeidet. Während man in der That durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibromür nicht weniger als sechszehn Salze erhält, ohne die intermediären Producte und die aus secundären Reactionen entstehenden zahlreichen Körper zu zählen, erzeugt ein primäres Monoamin nur zwölf, ein secundäres nur acht und ein tertiäres nur vier Salze. Nur durch das Studium der Einwirkung von Aethylendibromür auf Triäthylamin, Triäthylphosphin und Triäthylarsin erhielt H. einen einfachen Ausdruck der Theorie; durch geeignete Behandlung erhielt er folgende drei Gruppen:

Stickstoffreihe. Phosphorreihe. Arsenikreihe.

I. Aethylen-Hexäthylsalze.

$[\overset{''}{\Theta_2H_4})(\Theta_2H_5)_6N_2]''Br_2$; $[\overset{''}{\Theta_2H_4})(\Theta_2H_5)_6P_2]Br_2$; $[(\overset{''}{\Theta_2H_4})(\Theta_2H_5)_6As_2]Br_2$;

II. Bromäthyltriäthylsalze.

$[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3N]Br$; $[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3P]Br$; $[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3As]Br$;

III. Oxäthyltriäthylsalze.

$[\Theta_2H_5\Theta)(\Theta_2H_5)_3N]Br$*); $[(\Theta_2H_5\Theta)(\Theta_2H_5)_3P]Br$; $[\Theta_2H_5\Theta)(\Theta_2H_5)_3As]Br$;

IV. Vinyltriäthylsalze.

$[(\Theta_2H_3)(\Theta_2H_5)_3N]Br$; $[(\Theta_2H_3)(\Theta_2H_5)_3P]Br$; $[(\Theta_2H_3)(\Theta_2H_5)_3As]Br$;

Ein jedes der vier Salze der drei Gruppen repräsentirt eine durch die Theorie angezeigte Classe von Salzen. Es waren vorzüglich die Verbindungen

$[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3N]Br$; $[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3P]Br$; $[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3As]Br$,

deren Transformationen H. untersucht hat. Mit Monoaminen, Monophosphinen und Monoarsinen behandelt geben sie eine grosse Reihe von Diammon-, Disphosphon- und Diarsonsalzen und gemischte Phos-

*) In der Aethylenäthylreihe fehlt das stickstoffhaltige Glied, aber das entsprechende Glied der Methylenmethylreihe wurde dargestellt.

phamon-, Phospharson- und Arsammonsalze, deren erste Glieder H. bereits kennen gelehrt hat; durch Einwirkung der Diamine geben sie eine nicht weniger grosse Reihe von mehratomigen Salzen eines höheren Grades, mit deren Studium H. beschäftigt ist.

Es ist oben gezeigt, dass unter dem Einfluss von Oxyden (Wasser oder Silberoxyd) das Brom durch die Gruppe HΘ ersetzt wird. Das gebildete Salz steht zu dem Körper, aus dem er entstanden, in einem in der Chemie so häufig Statt findenden Verhältniss, in einem Verhältniss, wie man es z. B. zwischen dem Alhohol und dem Aethylbromür oder zwischen der Gycolsäure und Bromessigsäure beobachtet. Es war daher natürlich die Wiederumwandlung des oxydirten Bromürs in ein bromirtes zu versuchen; sie gelingt leicht mit Hilfe des fünffach Brom- oder Chlorphosphors.

$$[(\Theta_2H_4H\Theta)(\Theta_2H_5)_3P]Br + PCl_5 = P\Theta Cl_3 + HCl + [(\Theta_2H_4Cl)(\Theta_2H_5)_3P]Br.$$

Die Triäthyl-Bromäthylbromüre können als Teträthylverbindungen betrachtet werden, in denen sich ein Molecül Aethyl in Bromäthyl verwandelt hat. Durch Einwirkung von Wasserstoff im stat. nasc. erhält man:

$$[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3P]Br + 2H = [(\Theta_2H_5)_4P]Br + HBr.$$

Man hat daher folgende Reihe:

Teträthylphosphoniumbromür	$[(\Theta_2H_4H)(\Theta_2H_5)_3P]Br$
Chloräthyl-Triäthylphosphoniumbromür	$[\Theta_2H_4Cl)(\Theta_2H_5)_3P]Br$
Bromäthyl-Triäthylphosphoniumbromür	$[(\Theta_2H_4Br)(\Theta_2H_5)_3P]Br$
Oxäthyl-Triäthylphosphoniumbromür	$[(\Theta_2H_4H\Theta)(\Theta_2H_5)_3P]Br.$

Bei der Erzeugung der Bromäthylbromüre verhält sich daher das Aethylendibromür genau wie gebromtes Aethylbromür. Durch besondere Versuche hat sich H. übrigens überzeugt, dass das gechlorte Aethylchlorür und das gebromte Aethylbromür das Triäthylphosphin nur langsam angreifen; die Producte der Reaction sind identisch mit den

*) Durch Behandlung von Aethylbromür mit Brom in verschlossenen Gefässen bei 170° hat H. Monobromäthylbromür $(\Theta_2H_4Br)Br$ und Dibromäthylbromür $(\Theta_2H_3Br_2)Br$ erhalten.

Körpern, welche man durch Einwirkung von Aethyldichlorür oder Dibromür auf Triäthylphosphin erhält.

In der einfachsten Form ausgedrückt, lässt sich demnach die Umwandlung einer einatomigen Base in eine zweiatomige auf die Einführung eines einfach gechlorten oder gebromten Radikals, dessen Chlor oder Brom für ein zweites Molecül Monoamin angreifbar ist, zurückführen.

Man hat beispielsweise:

$$[(\Theta_2H_4Br)(H_3N]Br + H_3N = [\overset{''}{\Theta}_2H_4)H_6\overset{''}{N_2}]Br_2.$$

Diese Umbildung bietet zwei Wege für die Darstellung der dreiatomigen, vieratomigen und der mehratomigen Basen im Allgemeinen wie die folgende Darstellung zeigt:

$$[(\Theta_2H_3Br_2)H_2N]Br + 2H_3N = [(\overset{'''}{\Theta}_2H_3)H_9\overset{'''}{N_3}]Br_3$$
$$[(\Theta_2H_2Br_3)H_2N]Br + 3H_3N = [(\overset{''''}{\Theta}_2H_2)H_{12}\overset{IV}{N_4}]Br_4.$$

Das Binden der Ammoniakmolecüle könnte auch durch die Anhäufung der einfach gebromten Radikale im ursprünglichen Ammoniak Statt finden. In solcher Weise erhält man:

$$[(\Theta_2H_4Br)_2H_2N]Br + 2H_3N = [(\overset{''}{\Theta}_2H_4)_2H_8\overset{'''}{N_3}]Br_3.$$
$$[(\Theta_2H_4Br)_3HN]Br + 3H_3N = [(\overset{''}{\Theta}_2H_4)_3H_{10}\overset{IV}{N_4}]Br_4.$$
$$[(\Theta_2H_4Br)_4N]Br + 4H_3N = [(\overset{''}{\Theta}_2H_4)_4H_{12}\overset{V}{N_5}]Br_5.$$

Die Ersetzung des Wasserstoffs dieser Basen durch Chlor und Brom bietet einige Schwierigkeiten, es werden sich indessen wahrscheinlich ähnliche indirekte Mittel, wie sie für die gechlorten und gebromten Phenylamine in Anwendung kamen, von allgemeiner Wirksamkeit zeigen. Im Uebrigen hat man die oben angeführte Einwirkung des fünffach Chlor- und Bromphosphors auf die oxydirten Basen, die eine reiche Ernte verspricht.

Die experimentelle Bestätigung der obigen Entwicklungen wird nur langsam erhalten werden. Der Anfang ist indessen gemacht, H. hat bereits die Reihe der dreiatomigen Basen erhalten, unter denselben ist das Diäthylen-Triamin

$$\ddot{\Theta}_4H_{13}N_3 = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_2\\H_3\end{matrix}\right\} N_3$$

das merkwdigste. Diese Base, die erste **dreisäurige Triammoniakbase** bildet prächtige Salze von der Formel

$$[(\overset{''}{\Theta}_2H_4)_2H_8N_3]\overset{'''}{Cl}_3,$$

worüber H. besondere Mittheilungen machen wird. J. S.

Stickstoff und organische Substanzen in Gesteinen.

Von Delesse.

Compt. rend. LI. 405.

In den meisten eruptiven und sedimentären Gesteinen hat D. Stickstoff und organische Substanzen gefunden. J. S.

Ueber das Vorkommen des Phosphors in Gusseisen und über einige Phosphormetalle.

Von H. Struve.

Bullet. de l'academie de St. Petersbourg Nr. 453. J. pr. Ch. LXXIX. 321.

Bekanntlich geht die ganze Menge des Phosphors, der in einer Hohofenbeschickung vorfindlichen Phosphate in das Gusseisen über und die Schlaken sind vollkommen phosphorsäurefrei. Je nach Art oder Verlauf des Hohofenprocesses findet sich aber der Phosphor in verschiedenen Verbindungen im Gusseisen, was sich aus dem Verhalten des letzteren gegen Salzsäure besonder deutlich zeigt. Die Resultate können von dreierlei Art sein:

a) Der ganze Phosphorgehalt des Gusseisens geht als Phosphorsäure in Lösung. (Der Phosphor muss dann als Phosphat vorhanden gewesen sein, vielleicht als Manganphosphat?)

b) Nur ein Theil des Phosphors geht als Phosphorsäure in Lösung, ein anderer Theil entweicht als Phosphorwasserstoff.

c) Ein Theil geht als Phosphorsäure in Lösung, ein anderer Theil

entweicht als Phosphorwasserstoff, ein dritter Theil bleibt als Phosphoreisen unzersetzt im Rückstand.

Diese Erscheinungen bleiben für ein und dasselbe Gusseisen gleich, man mag die Bedingungen abändern, wie man will.

Um genaueren Aufschluss über die Verbindungsweise des Phosphors in dem Gusseisen zu bekommen, hat der Verf. das Verhalten von künstlich dargestelltem Phosphoreisen gegen verschiedene Lösungsmittel studirt.

Er stellte Phosphoreisen dar durch Behandeln von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Wasserstoff in einer Porcellanröhre bei Weissglühhitze. Das erhaltene Product enthielt im Mittel 71,67 Eisen und 28,30 Phosphor. Diese Verhältnisse entsprechen annähernd der Formel Fe_8P_3, welche 70,64 Eisen und 29,36 Phosphor verlangt. Es bildet eine grauweisse metallisch - glänzende unmagnetische ungeschmolzene Masse, die sich an der Luft nicht verändert. Von Salpetersäure, noch besser von Königswasser wird es in der Wärme mit Leichtigkeit aufgelöst und der ganze Phosphorgehalt findet sich als Phosphorsäure in Lösung.

Salzsäure wirkt sehr langsam ein und bringt nur die Hälfte des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung (in welcher Weise oxydirt?), während die andere Hälfte, wie der Verf. folgern zu müssen glaubt, als Phosphorwasserstoff entweicht.

Der Verf. stellte noch mehrere andere Eisenphosphüre dar und fand, dass alle zum Theil in Chlorwasserstoff unter Bildung von Phosphorsäure löslich waren. Er gibt nicht an, wie eigentlich die Bildung der Phosphorsäure bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phosphoreisen möglich gewesen ist. Man könnte annehmen, es habe sich mit dem Wasser der Salzsäure phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff gebildet und die erstere sei durch den Sauerstoff der Luft oder der später zugesetzten Salpetersäure in Phosphorsäure übergegangen?

Der Verf. hat ausserdem noch Phosphorsäure von Nickel und Mangan dargestellt und eine grosse Anzahl von Gusseisen-Sorten analysirt. In Betreff der Details müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. E.

Ueber die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure auf trocknem Wege.

Von Heinrich Struve.

Bullet. de l'academie de St. Petersbourg I. p. 239. J. pr. Ch. LXXIX. 345.

Der Verf. hat gefunden, dass die Pyrophosphate und die der Formel $PO_8\left\{\begin{matrix}Me_2\\H\end{matrix}\right.$ entsprechenden gewöhnlichen Phosphate solcher Metalle, deren Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, in höherer Temperatur durch dieses Gas in Salze von der Formel PO_8Me_3 übergeführt werden können. Dies geschieht, indem die Phosphorsäurebestandtheile theils als Phosphorsäure (von welcher Zusammensetzung?) theils als phosphorige Säure, theils als Phosphorwasserstoffgas und als rother Phosphor [1]) entweichen.

Sobald die Ueberführung vollständig ist, so findet selbst in der stärksten Weissglühhitze keine weitere Einwirkung des Wasserstoffs auf das gebildete Salz (PO_8Me_3) mehr statt.

Der Verf. hat seine Versuche mit den Pyrophosphaten an Mangan, Baryum, Magnesium und Natrium ausgeführt und die oben erwähnte Zusammensetzung der erhaltenen Salze durch die Analyse nachgewiesen. E.

Das Verhalten der Gallusgerbsäure zu Aether.

Schweiz. pol. Ztschr. V. 54 [2]).

Bei der von Pelouze angegebenen Bereitungsweise des Tannins durch Ausziehen gröblich gepulverter Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in dem Deplacirungsapparat bilden sich bekanntlich zwei Schichten, deren untere durch Abdampfen die Gerbsäure liefert. Pelouze selbst hält diese untere syrupartige Schicht für eine wässrige Lösung der Gerbsäure, während F. Mohr behauptet, sie sei eine con-

---

1) Der rothe Phosphor ist wahrscheinlich nur ein Zersetzungsproduct des Phosphorwasserstoffs in der Glühhitze. E.

2) Vergl. auch Ann. Ch. Pharm. CXV. 54.

centrirte ätherische Lösung. Er gründet seine Behauptung auf die Beobachtung, dass in wasserfreiem Aether von 0.725 spec. Gewicht reines Tannin zu einer syrupdicken Flüssigkeit aufgelöst wird, die sich mit dem überschüssigen Aether anfangs nicht mischt. Trägt man aber mehr Tannin ein, so löst sich auch dieses noch und die überstehende Aetherschicht wird immer geringer, bis zuletzt aller Aether als Lösungsmittel gedient hat und das Ganze eine homogene Flüssigkeit, d. i. eine Lösung von Tannin in wasserfreiem Aether darstellt. Mohr machte selbst auf dieses anomale Verhalten der Lösung gegen das Lösungsmittel aufmerksam.

Diese widersprechenden Ansichten der beiden genannten Chemiker haben Bolley veranlasst, die Sache näher zu untersuchen.

St. Ott aus Bern unternahm die Untersuchung und fand, dass vollkommen trocknes Tannin nur sehr wenig in absolutem Aether löslich ist, die Gerbsäure bleibt pulverig am Boden liegen, während sich der Aether nur kaum bemerkbar gelbgrünlich färbt. Setzt man dem Aether $^1/_4$ Vol. Proc. Wasser zu, so ballt sich die pulverige Gerbsäure sofort zu Klumpen zusammen, die zu einem dicklichen Liquidum zerfliessen. Die noch vorhandene überstehende dünne Flüssigkeit ist aber stärker gelbgrün gefärbt und enthält mehr Gerbsäure gelöst.

Bolley ist der Ansicht, dass das Verhalten der Gerbsäure gegen Aether characteristisch genug sei, um Spuren von Wasser in Aether damit erkennen zu können.

Er hält die oben erwähnte syrupartige untere Schicht des Galläpfelauszugs für eine Verbindung von Aether, Wasser und Gerbsäure, vielleicht für eine solche von gerbsaurem Aethyloxyd mit Gerbsäurehydrat. Hiernach wäre weder die Ansicht von Pelouze noch die von Mohr richtig. E.

Ueber wolframsaure Salze.

Von Scheibler.

Berl. Acad. Ber. April 1860. — J. pr. Chem. LXXX. 204.

Der Verf. hat seine 1854 im Laboratorium des. Prof. Werther begonnenen Untersuchungen fortgesetzt, und ist zu Resultaten gelangt,

aus denen er die richtigen Formeln für die verschiedenen wolframsauren Salze herleiten zu können glaubt.

Bis jetzt war man über die Constitution dieser Salze trotz der Arbeiten von Anthon [1]), Margueritte [2]), Laurent [3]), Lotz [4]) und Riche [5]), noch sehr im Unklaren, jeder von diesen hatte abweichende Formeln gefunden; die Uebereinstimmung der Formeln des Verf.'s untereinander lässt glauben, dass seine Formeln wirklich die richtigen sind.

Der Verf. hat zwei Modificationen der Wolframsäure angenommen, die Wolframsäure, welche im Wasser unlöslich ist, und die Metawolframsäure, die im Wasser löslich ist.

Die Salze der Wolframsäure sind meist unlöslich, nur die Salze mit einem Alkalimetall als Basis sind löslich, die allgemeine Formel dieser letzteren Salze giebt den Verf. $= \dot{R}_3\dddot{W}_7 + aq.$

Die Salze der Metawolframsäure sind sehr leicht löslich, und krystallisiren erst bei starker Concentration. Sie verwittern leicht und verlieren noch unter 100° den grössten Theil ihres Krystallwassers. Ihre allgemeine Formel ist nach dem Verf. $\dot{R}\dddot{W}_4 + 9$ aq.

Auch den *Aether der Metawolframsäure* hat der Vf. durch Behandeln der metawolframsauren Silberoxyds mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhalten.

Die Metawolframsäure geht in Wolframsäure über; setzt man z. B. zu einer Lösung eines metawolframsauren Alkalis Barytwasser, so fällt wasserfreie wolframsaure Baryterde ($\dot{Ba}\dddot{W}$) nieder.

Ausser diesen Salzen der Wolframsäure hat der Verf. noch einige Wolframoxydverbindungen dargestellt.

Wolframsaures Wolframoxyd-Kali und wolframsaures Wolframoxyd-Lithion wurden aus den entsprechenden wolframsauren Salzen durch Schmelzen in Berührung mit Zinn dargestellt. Wolframoxyd-

1) J. pr. Chem. VIII. 399; IX. 337.
2) J. pharm. VII. 22. — J. pr. Chem. XXXV. 247.
3) Ann. ch. phys. XXI. 54. — J. pr. Chem. XLII. 116.
4) Ann. Ch. Pharm. CXI. 49. — J. pr. Chem. LXIII. 209.
5) Ann. ch. phys. 4. 5.

natron erhielt der Verf. durch Electrolyse des glühend geschmolzenen wolframsauren Natrons. Krystallisirtes Wolframoxyd erhielt der Verf. durch starkes Glühen der metawolframsauren Alkalisalze. Die geglühten Salze wurden abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge digerirt und schliesslich ausgewaschen. L.

Ueber die Methode von Flores Demonte.

Die Salzsäure des Handels durch einen Strom von Kohlensäure von schwefliger Säure zu befreien.

Bolley hat diese Methode durch Stud. Ott prüfen lassen. Es wurden 300 CC. wässerige Salzsänre von 1,076 spec. Gewicht mit 2 Grammen schwefligsauren Natron versetzt und durch 100 CC. dieser Flüssigkeit 2 Stunden lang ein Strom von Kohlensäure hindurchgeleitet. Von der so behandelten Säure sowie von der, welche nicht dem Kohlensäurestrom ausgesetzt war, wurden je 50 CC. mit chlorsaurem Kali versetzt, erwärmt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Jeder der beiden erhaltenen Niederschläge wog 0,340 Grammen, ein Beweis, dass nicht eine Spur von schwefliger Säure durch den Kohlensäurestrom ausgetrieben worden war. E.

Ueber die Farbstoffe der Kreuzbeeren.

Schweiz. pol. Ztschr. V. 53.

Nach Bolley's Untersuchungen enthalten die Kreuzbeeren Quercetin, Spaltungsproduct des Quercitrins fertig gebildet; wenigstens stimmt der gelbe in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte Farbstoff, welcher durch Ausziehen der Kreuzbeeren mit rohem Aether erhalten wurde, in Löslichkeit, Zusammensetzung und chemischem Verhalten — die Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen rothen Nieschlag und mit Silberlösung erst blutrothe Färbung dann Silberabscheidung — mit dem Quercetin überein. E.

Fig. I.

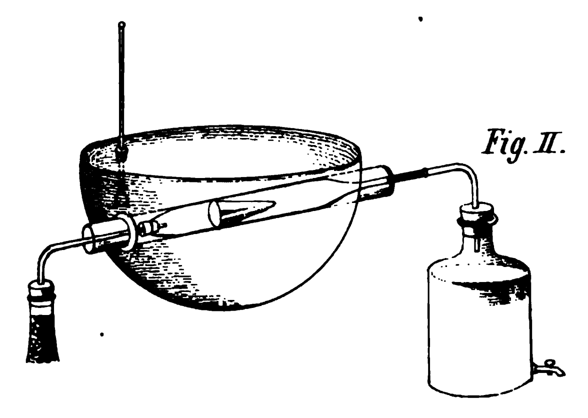


Fig. II.



Ueber die Aether des „Glycids“ und ihre Beziehungen zu den Aethern des Glycerins.

Von Reboul.

Ann. Chim. Phys. 3. Serie LX. 5.

Der Verf. hat in einer sehr ausführlichen Abhandlung die Darstellungsmethoden und Eigenschaften einer Reihe interessanter Abkömmlinge des Glycerins beschrieben, von denen wir die wichtigsten hier mittheilen wollen. In Bezug auf die genaueren Details müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Da ein Theil der beschriebenen Körper schon früher in anderer Weise erhalten und benannt worden ist, so fügen wir den Benennungen des Verfassers die älteren Namen bei.

Durch die Reaction von Kalihydrat auf das von Berthelot dargestellte Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$ erhielt der Verf. die Verbindung:

$C_6H_5ClO_2$ (Berthelot's Epichlorhydrin),

welche er chlorwasserstoffsaures Glycid nennt. Diese Substanz bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Verbindungen. Durch fünffach Chlorphosphor wurde daraus $C_6H_5Cl_3$ Berthelot's Trichlorhydrin dargestellt und aus diesem durch Einwirkung von Kalihydrat die Verbindung

$C_6H_4Cl_2$ (B.'s Epidichlorhydrin)

zweifach chlorwasserstoffsaures Glycid.

In ähnlicher Weise wurde die entsprechende Bromverbindung $C_6H_4Br_2$ erhalten. Durch Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf das Epi-

chlorhydrin ($C_6H_5ClO_2$) erhielt der Verfasser das Bibromchlorhydrin $C_6H_5Br_2Cl$ und durch die Reaction von Kalihydrat auf dieses wurde die dem obigen Körper entsprechende Verbindung

C_6H_4BrCl (Epichlorbromhydrin)

bromchlorwasserstoffsaures Glycid erhalten.

Das zweifach chlorwasserstoffsaure Glycid ($C_6H_4Cl_2$) verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu der Verbindung

$C_6H_4Cl_2Br_2$,

welche der Verf. nicht benannt hat.

Bei der Reaction von Ammoniak auf $C_6H_4Br_2$ bildete sich eine Basis von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N$$

welche sich mit Salzsäure und Platinchlorid zu einem Doppelsalz vereinigt und identisch ist mit dem Dibromallylammoniak Simpson's.

Durch Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $C_6H_5ClO_2$: bildete sich $C_6H_7ClO_4$ salzsaures Glycerin (Chlorhydrin).

Durch Einwirkung von Alkoholen auf die Verbindung $C_6H_5ClO_2$ entstanden: $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$ Amylchlorwasserstoffsaures Glycerin (Amylchlorhydrin).

$C_6H_6(C_4H_5)ClO_4$ Aethylchlorwasserstoffsaures Glycerin (Aethylchlorhydrin).

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf die letztere Verbindung wurde $C_6H_5(C_4H_5)O_4$ Aethylglycid erhalten.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dieses wird das Aethylchlorhydrin wieder restituirt.

Durch Einwirkung von Wasser auf Aethylglycid wird erzeugt:

$C_6H_7(C_4H_5)O_6$ Aethylglycerin (Aethylin).

Durch Einwirkung von Amylalkohol auf Amylglycid,

$[C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4]$ bildet sich

$C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$ Diamylglycerin (Diamylin).

Bei der Reaction von Kaliumsulfhydrat auf $C_6H_5ClO_2$ erhielt der Verf. den Körper:

$C_6H_6S_2O_2$, welchen er als *neue Verbindung* bezeichnet.

Er betrachtet denselben als ein Mercaptan des Glycids und hält es für unzweifelhaft, dass noch ein zweites Mercaptan von der Zusammensetzung $C_6H_6S_4$ existirt.

Der Verf. fasst nun die Verbindungen, welche er Glycide nannte, als Verbindungen oder Derivate eines Oxyds von der Zusammensetzung $C_6H_6O_4$ auf, dessen Darstellung ihm bis jetzt nicht gelungen ist. Er nennt diesen Körper Glycid. Derselbe unterscheidet sich von dem Glycerin durch ein Minus von H_2O_2. R. meint, man könne ihn deshalb als das Anhydrid des Glycerins betrachten. Wir können ihm darin nicht beistimmen; denn das Anhydrid des Glycerins muss die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_6$ haben, typisch aufgefasst:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$$ [1]

R. betrachtet dieses Glycid als einen 2atomigen Alkohol, welcher 2 Reihen von Aethern bilden müsste.

Wenn dies so wäre, so müsste man darin das Radical $C_6\overset{''}{H_4}$ annehmen und der typische Ausdruck für diesen Alkohol wäre dann:

$$\left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

und man könnte ihn als das Glycol des Allylalkohol betrachten.

Es ist dann aber nicht einzusehen, warum die Verbindung $C_6H_4Cl_2$ noch Br_2 aufzunehmen im Stande ist, warum bei der Einwirkung von Ammoniak auf $C_6H_4Br_2$ eine Basis entsteht, welche an der Stelle von 2H im Ammoniak 2mal die Gruppe C_6H_4Br enthält und warum diese Basis identisch ist mit dem Dibromallylammoniak. Es ist ferner dann sehr merkwürdig, dass sich die Verbindung $C_6H_5ClO_2$ so leicht mit Wasser oder mit dem Wassertypus angehörigen Körpern direct zu Glycerinverbindungen vereinigt, während andererseits die Verbindungen $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Br_2$ keine Neigung dazu haben.

Die verschiedenen Verbindungen, welche R. dargestellt hat, lassen sich vielleicht einfacher herleiten und leichter verstehen, wenn

---

1) Wir wollen im Folgenden dieselben Zahlengrössen, welche R. in seinen Formeln anwendet, der leichteren Vergleichung wegen beibehalten.

man das Glycid des Verf. als die Verbindung betrachtet, welche zu dem Glycerin in derselben Beziehung steht, wie die Monometaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

gewöhnliche Phosphorsäure. gewöhnliches Glycerin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_4$$

Monometaphosphorsäure. Monometaglycerin (Glycid).

Ist in dem Monometaglycerin einmal die Gruppe HO_2 durch Cl ersetzt, so erhält man das Epichlorhydrin, das chlorwasserstoffsaure Glycid des Verf. $C_6H_5ClO_2$.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}O_2 \\ Cl$$

Wird ein zweitesmal die Gruppe HO_2 durch Chlor ersetzt, so verschwindet das 3basische Radical, es bildet sich das Chlorid des Chlorallyls

$$C_6(\overset{'}{H_4}Cl)Cl$$ [1]).

Befindet sich Brom an der Stelle des Chlors, so hat man

$$C_6(\overset{'}{H_4}Br)Br.$$

Dieser Körper kann wie das Allylbromür noch Br_2 aufnehmen und das substituirte Radical $C_6(H_4Br)$ in ein 3basisches, vielleicht das substituirte Radical des Glycerins verwandeln.

Das einatomige substituirte Radical $C_6(H_4Br)$ kann wie jedes einatomige Alkoholradical in das Ammoniak an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff eintreten oder zweimal an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff etc. Man erhält dann die Verbindung

$$\left.\begin{matrix}C_6(H_4Br)\\ C_6(H_4Br)\\ H\end{matrix}\right\}N$$

das Dibromallylammoniak Simpsons.

---

1) Wahrscheinlich ist dieser Körper identisch mit dem Chlorid des Acroleïns wie das Chlorid des Aldehyds mit dem Chlorid des Chloräthyls.

Die mercaptanartige neue Verbindung $C_6H_6S_2O_2$ ist dann Monometaglycerin, in welchem (O_2) durch (S_2) vertreten ist.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5 \\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}S_2 \\ O_2\end{matrix}$$

Die Verbindung $C_6H_6S_4$, welche R. noch als éxistirend voraussetzt, wäre dann Thiomonometaglycerin

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5 \\ H\end{matrix}\right\} S_4$$

Es ist bei Annahme des Monometaglycerins dann unschwer begreiflich, warum die entsprechenden Verbindungen beim Zusammenkommen mit H_2O_2 und Analogen desselben leicht wieder in gewöhnliche Glycerinverbindungen übergehen, sie verhalten sich in dieser Beziehung der Monometaphosphorsäure ganz analog.

Da sich nach des Verf's. Untersuchungen das substituirte einatomige Radical $C_6(H_4Br)$ relativ leicht bildet, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dass das Hemibromhydrin Berthelot's $C_{12}H_9BrO_4$ durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}H_5 \\ \overset{'}{C_6}(H_4Br)\end{matrix}\right\} O_4.$$

Durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor müsste daraus $\overset{'''}{C_6}H_5ClO_2$ und $C_6(\overset{'}{H_4}Br)Cl$ entstehen.

Geht man noch einen Schritt weiter und giebt die Existenz eines Dimetaglycerins zu, entsprechend der Dimetaphosphorsäure von Fleitmann, so liesse sich von demselben vielleicht das Jodhydrin Berthelot's $C_{12}H_{11}JO_6$ in folgender Weise ableiten.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{'''}{P}O_2)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_6 \qquad \left.\begin{matrix}(\overset{'''}{C_6}H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} {}^8O$$

Dimetaphosphorsäure. Dimetaglycerin.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2 \\ HJ\end{matrix}\right\} O_6$$

Jodhydrin.

Daraus würden sich dann wahrscheinlich noch folgende Verbindungen darstellen lassen:

$$1)\ \left.\begin{matrix} C_6\overset{'''}{H}_5 \\ C_6\overset{'''}{H}_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ J_2 \end{matrix}$$

welche polymer mit $C_6H_5JO_2$ wäre.

$$2)\ \left.\begin{matrix} C_6\overset{'''}{H}_5 \\ C_6(\overset{'}{H}_4J) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ J_2 \end{matrix}$$

$$3)\ \frac{C_6(\overset{'}{H}_4J)J}{C_6(\overset{'}{H}_4J)J.}$$

Jedenfalls glauben wir, dass sich die Beziehungen zwischen den vom Verf. Glycidäther genannten Verbindungen und den Glycerinäthern ganz ungezwungen durch Herleitung der ersteren von dem Monometaglycerin ausdrücken lassen.

Erlenmeyer.

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Von P. A. Favre.

Compt. rend. LI. 318 (27. Aug. 1860.)

F. hat seine Versuche über die chemische Verwandtschaft [1]) fortgesetzt und dabei noch Alkohol als Lösungsmittel angewendet. Er schliesst aus den erhaltenen Resultaten:

1) Um in einen Gleichgewichtszustand zu gelangen, geben die gemischten Körper Wärme frei oder absorbiren sie.

2) Die gemischten Körper scheinen nicht in chemisch äquivalenten Massen zu wirken.

3) Es scheinen gleichzeitig zwei Arten von Vorgängen statt zu finden: eine gegenseitige von Wärmeentwicklung begleitete Anziehung der in Berührung gebrachten heterogenen Molecüle, und eine die Temperatur erniedrigende Diffusion.

---

1) Diese Zeitschr. III. 512.

4) Die Lösungen von Salzen, die im wasserleeren Zustand krystallisiren, erzeugen beim Verdünnen mit Wasser immer Temperaturerniedrigung.

5) Die Lösungen von Salzen, welche mit Wasser krystallisiren, geben beim Verdünnen mit Wasser Wärme frei oder absorbiren sie. Bei Gegenwart von wenig Wasser scheint der erste der in 3) angegebenen Vorgänge, bei viel Wasser der zweite das Uebergewicht zu haben. J. S.

Ueber das Harz von Ficus rubiginosa und einen neuen Homologen des Benzylalkohols.

Von Warren de la Rue und Hugo Müller.

Proceedings of the Royal Society X, 1860. 298, Nr. 38.

Die Verf. fanden in dem Harze von Ficus rubiginosa eine Substanz, die als der Essigsäureäther eines mit dem Benzylalkohol homologen Alkohols betrachtet werden kann. Diese Substanz, die sie *Essigsäure-Sycoceryläther* nennen, kommt zu c. 14°/₀ in dem rohen Harze vor, das Uebrige ist eine amorphe Harzmasse, die sie mit dem Namen *Sycoretin* belegen. Die Verschiedenheit der Löslichkeit dieser Substanzen in Alkohol benutzten die Verf. zur Trennung und studirten besonders die Eigenschaften dieses neuen Aethers.

Die Darstellung dieses Essigsäure-Sycoceryläthers in schönen Krystallen und in vollkommener chemischer Reinheit bietet deshalb Schwierigkeit, weil ihn stets ein Körper begleitet, der sich mit ihm löst und mit ihm krystallisirt. Ist er von diesem fremden Körper durch Behandeln der Masse mit Aether getrennt, so ist er zur Analyse rein. Die von den Verf. gefundenen Zahlen führen zu der Formel $C_{40}H_{32}O_4$.

Mit Alkoholnatrium behandelt, entsteht Essigsäure und eine krystallisirte Substanz, die im Aeussern mit dem Caffein oder dem Asbest Aehnlichkeit hat und welche die dem Benzylalkohol homologe Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_2$ besitzt. Bei der Behandlung dieses Sycocerylalkohols mit Benzoylchlorid bildet sich das Chlorür des Radicals, aber durch Einwirkung von Acetylchlorid erhielten die Verf. den ursprüng-

lichen Körper wieder, von dem sie ausgegangen waren. Durch Salpetersäure glauben sie die Sycocerylsäure erhalten zu haben; Chromsäure bildet eine neutrale krystallinische Substanz und einen in abgeplatteten Prismen krystallisirten Körper, der der zugehörige Aldehyd zu sein scheint. E.

Ueber ein Derivat des Bromäthylenbromürs.

Von V. Sawitsch.

Bulletin de la société chimique de Paris 1860. 239.

Lässt man Natrium auf in absolutem Alkohol gelöstes Bromäthylenbromür ($C_2H_3Br_3$) einwirken, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Bromnatrium und eine ziemlich leicht flüchtige Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort entzündet. Ausser dieser fand der Verf. noch in der alkoholischen Lösung eine bromhaltige Substanz, die durch Wasser, das in grösserer Menge dem Alkohol zugefügt wurde in der Gestalt einer ölartigen, sehr schweren Flüssigkeit abgeschieden wurde. Dieselbe Substanz entsteht ausserdem, wenn man Bromäthylenbromür mit alkoholischer Kalilauge behandelt oder noch einfacher mit gröblich gepulvertem festem Kali im Wasserbad erhitzt. Der Verf. glaubt, dass diese Flüssigkeit zum grössten Theil aus Bibromäthylen besteht, welches analog dem Bichloräthylen ist und wie dieses, die Eigenschaft besitzt, sich in einen festen isomeren Körper zu verwandeln. Wie es scheint, geht diese Umbildung nur an der Luft von statten, doch reichen schon einige Secunden hin, um in der früher vollkommen klaren Flüssigkeit eine Trübung durch Ausscheidung des erwähnten festen Körpers entstehen zu machen. Setzt man die flüssige Bromverbindung der Luft aus, so bilden sich neben dem weissen Niederschlag noch weisse, die Augen stark angreifende Dämpfe. Der Niederschlag wird filtrirt und sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen, um die zurückgehaltene flüssige Bromverbindung zu entfernen, zwischen Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Er bildet dann eine weisse, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinende Masse, die in vollkommen trocknem Zustande durch Reiben leicht elektrisch

wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Körper ganz, in Schwefelkohlenstoff fast ganz unlöslich, von den Mineralsäuren wird er bei gewöhnlicher Temperatur, wie es scheint, nicht angegriffen, sein spec. Gew. ist 3,053 bei 14°5. Beim Erhitzen schwärzt er sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und verbrennt später vollständig. Die Analysen, die der Verf. ausgeführt hat, geben Procentzahlen, die mit den von der Formel ӨHBr geforderten gut übereinstimmen.

	I.	II.	berechnet
C	12.3	12.8	12.9
H	1.4	1.3	1.1
Br	86.1	—	86.0

Wenn nun auch die Formel ӨHBr den einfachsten Ausdruck der Analyse bildet, so wird doch die rationelle Formel des Körpers höchst wahrscheinlich ein Multiplum davon sein.

Dem Verf. ist es jedoch bisher noch nicht gelungen, eine Verbindung dieser Substanz darzustellen, die ihm Aufschluss über deren Constitution zu geben im Stande gewesen wäre. Eine Reaction mit Ammoniak, die er zu diesem Zwecke anstellte, verlief so, dass sich Bromammonium bildete und Kohle ausgeschieden wurde.

$$(\text{ӨHBr})_2 + (\text{NH}_3)_2 = (\text{NH}_4\text{Br})_2 + \text{Ө}_2.$$

Wässriges Kali wirkt ganz in derselben Weise, nur weit langsamer.

Der Verf. verspricht, im Laboratorium von Wurtz die Untersuchung dieser verschiedenen Körper fortsetzen zu wollen.

E.

Ueber die Polyäthylenglycole.

Von Lourenço.

Compt. rend. LI. 365.

Durch Erhitzen auf 110° bis 120° von Glycol und Aethylenbromür erhält man wie L. früher gezeigt hat Diäthylenglycol, salzsaures Glycol und Wasser. Dies sind indessen nicht die einzigen Produkte, die dabei entstehen. Nachdem man das Diäthylenglycol bei 245° von der erhaltenen Flüssigkeit abdestillirt hat, geht bei 290° das von

Wurtz erhaltene Triäthylenglycol über und durch fraktionirte Destillation unter einem Druck von 0,025^{mm} erhält man noch drei flüssige Verbindungen, wovon die erste, unter diesem Druck bei 230° siedende, das von Wurtz beschriebene Tetrāthylenglycol ist. Die zweite bei 281° unter 0,025^{mm} Druck siedende Flüssigkeit ist zähe wie Glycerin, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und hat die Zusammensetzung

$$\Theta_{10}H_{22}\Theta_6 = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_5\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_6,$$

ist daher Pentäthylenglycol.

Die dritte unter jenem Druck bei 325° siedende Flüssigkeit unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch eine noch grössere Zähigkeit. Sie entspricht der Formel

$$\Theta_{12}H_{26}\Theta_7 = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_6\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_7,$$

und ist Hexäthylenglycol.

Wenn die Operation lange genug dauert und ein Ueberschuss von Glycol angewendet wird, so kann man noch eine Reihe von Verbindungen darstellen, deren allgemeines Glied

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_n\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1}$$

ist, und welche im Verhältniss zäher werden als ihre moleculäre Condensation zunimmt. Die Bildung dieser Körper findet nach der allgemeinen Gleichung statt

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_n\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ Br\end{matrix} = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_{n+1}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+2} + HBr,$$

die entstandene Bromwasserstoffsäure bildet mit überschüssigem Glycol bromwasserstoffsaures Glycol, welches seinerseits in der angegebenen Weise in die Reaction eingeht. Man erhält daher in keiner Periode der Einwirkung ein anderes gebromtes Produkt.

Wird das Gemisch von Aethylenbromür und Glycol über 130° erhitzt, so erhält man ganz verschiedene Resultate, die Flüssigkeit bräunt sich und die Glycole verschwinden indem bromwasserstoffsaure Glycoläther entstehen. Die gebildete Bromwasserstoffsäure wirkt hierbei nicht allein auf das gewöhnliche Glycol, sondern auch auf die höheren Glieder der Reihe nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + HBr = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_n\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_n\\Br\end{matrix} + H_2\Theta,$$

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + 2HBr = (\Theta_2H_4)_n\left\{\begin{matrix}\Theta_{n-1}\\Br_2\end{matrix}\right. + 2H_2\Theta.$$

Auf diese Aether und andere zugleich entstehende Körper wird L. nächstens zurückkommen. J. S.

Ueber das dreifachgechlorte Amylchlorür.

Von A. Bauer.

Compt. rend. LI. 572.

Durch Behandeln von Amylwasserstoff mit Chlor und wiederholtes Cohobiren der dabei überdestillirenden Flüssigkeit erhielt B. eine dicke Flüssigkeit, die bei 180° zu sieden anfängt; das Thermometer steigt dann rasch auf 230° und erhält sich lange zwischen 230° und 240°. Die bei dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit ist,

$$\Theta_5H_8Cl_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_8Cl_3\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ihre Bildung findet Statt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\} + 8Cl = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_8Cl_3\\Cl\end{matrix}\right\} + 4HCl,$$

es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie ist dick, schwerer als Wasser und brennt beim Erhitzen mit gelber, grüngesäumter Flamme. Bei 240° destillirt sie unter theilweiser Zersetzung. Mit einer alkoholischen Lösung von Kali behandelt giebt sie dreifach Chloramylen nach der Gleichung:

$$\Theta_5H_8Cl_4 + KH\Theta = \Theta_5H_7Cl_3 + KCl + H_2\Theta.$$

Die Eigenschaften dieses Körpers sind denen des dreifachgechlorten Amylchlorürs analog; er siedet bei 200°.

J. S.

Ueber den Cuminalkohol und drei davon abgeleitete Alcaloide.

Von A. Rossi.

Compt. rend. LI. 570.

Durch Erhitzen von salzsaurem Cuminäther und einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in verschlossenen Röhren hat R. das primäre, secundäre und tertiäre Cuminamin dargestellt, nämlich:

Primäres Cuminamin $\left.\begin{matrix}(\Theta_{10}H_{13} \\ H_2\end{matrix}\right\} N$

Secundäres „ $\left.\begin{matrix}(\Theta_{10}H_{13})_2 \\ H\end{matrix}\right\} N$

Tertiäres „ $(\Theta_{10}H_{13})_3\,N$.

Um die verschiedenen Alkaloide zu trennen dient die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Wasser.

Das primäre Cuminamin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt und unter partieller Zersetzung bei 280° siedet; sie scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur zu verflüchtigen. In Wasser ist sie fast unlöslich, in kochendem Alkohol und in Aether löslich. Sie absorbirt Kohlensäure und bildet damit eine feste Verbindung; das salzsaure Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden rhomboidischen Blättern und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das secundäre Cuminamin ist eine farblose ölige Flüssigkeit jedoch schwerer als die vorhergehende; in dem Kältegemisch wird sie zähe ohne fest zu werden. Sie siedet unterhalb 300°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Das salzsaure Salz bildet glänzende Nadeln und ist sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich.

Das tertiäre Cuminamin krystallisirt in weissen, glänzenden, rhomboidalen fast rechtwinkligen Blättern. Bei 81°—82° schmilzt es zu einer öligen Flüssigkeit, bleibt dann lange flüssig und erstarrt beim Schütteln. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Es besitzt keine bemerkbare alkalische Reaction, das salzsaure Salz krystallisirt in weissen, kreuz-

förmig gruppirten Nadeln, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind.

Die salzsauren Verbindungen aller dieser Alkaloide gehen mit Platinchlorid Doppelverbindungen ein. J. S.

Ueber ein neues Derivat des Methylens.

Von A. Boutlerow.

Bulletin de la société chimique de Paris 1860. 221.

Der Verf. hat das Product der Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf Dioxymethylen untersucht. Sonderbarer Weise bietet dieses Product mit den kürzlich von Wurtz dargestellten oxydirten Basen keine Analogie, welche man doch erwarten sollte, wenn man das Dioxymethylen als Methylenäther betrachtet.

Beim Zusammenkommen von trocknem Ammoniakgas mit feingepulvertem Dioxymethylen steigt die Temperatur und es wird Wasser abgeschieden. Gegen das Ende der Operation erhitzt man vorsichtig und erhält so einen körnigen Krystallbrei, den man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol reinigt. Die Krystalle sind weiss und glänzend, sie sublimiren in kleinen Mengen unzersetzt bei 100°, sie lösen sich sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol, weniger in kaltem, und sind fast unlöslich in Aether; ihre Reaction ist alkalisch. Die Verbindung dieser Substanz mit Salzsäure krystallisirt; man erhält sie leicht durch Zusatz von wässriger Salzsäure zu der alkoholischen Lösung der Basis in langen prismatischen Nadeln. Die wässrige Lösung dieses Salzes zersetzt sich durch Kochen, wobei sich der Geruch des Dioxymethylens bemerkbar macht; mit Platinchlorid bildet sich ein gelber Niederschlag.

Die Analyse gibt für die Basis die Formel $\Theta_6H_{12}N_4$ und für die Salzsäureverbindung die Formel $\Theta_6H_{12}N_4 . HCl$. Boutlerow schlägt für diese einatomige Substanz den Namen *Hexamethylenamin* vor oder den Namen Triazohexamethylenamin, wenn man in Betracht zieht, dass die 3 Atome Stickstoff von keinem Einfluss auf die Basicität der Substanz sind.

Die rationelle Formel:

$$\left.\begin{array}{l}(\overset{''}{\Theta}H_2)_2N\\(\overset{''}{\Theta}H_2)_2N\\(\overset{''}{\Theta}H_2)_2N\end{array}\right\}N$$

leitet sich vom Ammoniaktyp ab, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome des einbasischen Radicals Dimethylenammonium $(\Theta H_2)_2N$ vertreten sind. Wie das Glycosin von Debus enthält das Hexamethylenamin 4 Atome Stickstoff und bildet sich in ganz ähnlicher Weise durch Austritt von Wasser

$$3(\Theta_2H_4\Theta_2) + 4H_3N = \Theta_6H_{12}N_4 + 6H_2\Theta.$$

Bei der Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl entstehen krystallinische Jodverbindungen.

Sobald die Beziehung zwischen dem Glyoxal und dem Dioxymethylen festgestellt sein wird, wird das Studium der Einwirkung der fixen Alkalien auf diese Substanz von besonderem Interesse sein und der Verf. behält sich vor, dann die Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen.

Boutlerow hat schon früher gezeigt, dass sich das neutrale essigsaure Methylglycol beim Erhitzen mit Wasser bis 100° unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt, jetzt erkennt er den durch Abdampfen der Flüssigkeit im luftleeren Raum bleibenden weissen festen Rückstand als Dioxymethylen

$$2\left[\left.\begin{array}{r}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \Theta H_2\end{array}\right\}\Theta_2\right] + 2H_2\Theta = \Theta_2H_4\Theta_2 + 4\Theta_2H_4\Theta_2$$

essigs. Methylglycol Dioxymethylen Essigsäure.

Mit trockner Salzsäure verbindet sich das Dioxymethylen zu einer ölartigen Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. In Berührung mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung schnell indem Dioxymethylen zurückgebildet wird.

E.

Chemisch-analytische Beiträge.

Von Heinr. Rose.

Pogg. Ann. CX. 529.

III. Ueber die quantitative Bestimmung des Quecksilbers und über die Trennung desselben von anderen Metallen.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst phosphoriger Säure.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass die so häufig angewandte Methode, das Quecksilber durch Zinnchlorür zu Metall zu reduciren, um es quantitativ zu bestimmen, sehr oft dadurch ungenau wird, dass es schwer ist, das Quecksilber zu einer grösseren metallischen Kugel zu vereinigen, und dass diese Methode nur gelingt, wenn man die grösste Vorsicht und Reinlichkeit beobachtet, und besonders, wenn man nur Gefässe anwendet, die von jeder unsichtbaren Fetthaut befreit sind. Er ist zu dem Resultat gelangt, dass man das Quecksilber am besten vermittelst Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure in Quecksilberchlorür verwandelt, welches mit grösserer Genauigkeit bestimmt und gewogen werden kann, als das metallische Quecksilber.

Die Lösungen der Quecksilberverbindungen werden, wenn Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, durch die phosphorige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Quecksilberchlorür reducirt, man kann die Temperatur selbst bis auf 60° steigern, ohne dass bei einem Ueberschuss von phosphoriger Säure das Quecksilberchlorür zu Metall reducirt wird. Das Quecksilberchlorür kann leicht und mit heissem Wasser ausgewaschen werden, und trocknet man es nach dem Auswaschen auf einem gewogenen Filter bei 100°, so kann man sehr genau seine Menge und die des Quecksilbers in der Verbindung bestimmen.

Als Reductionsmittel wendet der Verf. nicht reine phosphorige Säure, sondern die Säure an, die man durch Zerfliessen des Phosphors an feuchter Luft sehr leicht und in grosser Menge erhalten kann.

Dieselbe enthält bekanntlich mehr oder weniger Phosphorsäure, deren Gegenwart indessen von keinem Nachtheil ist.

Will man aus einer Lösung das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür niederschlagen, so fügt man zuerst zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, wenn nicht schon diese Säure oder ein Chlormetall darin enthalten ist (bei Gegenwart von Quecksilberoxydulsalzen entsteht dadurch schon ein Niederschlag von Chlorür) und dann fügt man die Lösung der phosphorigen Säure hinzu. Es entsteht, namentlich in sehr verdünnten Lösungen, oft im ersten Augenblick keine Fällung, wohl aber nach einiger Zeit. Durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist nach 24 Stunden alles Quecksilber als Chlorür ausgeschieden, durch gelindes Erwärmen kann man die Ausscheidung sehr beschleunigen. Der rein weisse Niederschlag des Chlorürs setzt sich sehr gut ab, nur wenn wenig oder gar keine freie Säure vorhanden ist, zeigt er oft nach 12 Stunden noch eine geringe Neigung, trübe durchs Filter zu laufen.

Das Quecksilber kann auf diese Weise auch bei Gegenwart von freier Salpetersäure (in welchem Falle die Flüssigkeit jedoch ziemlich verdünnt sein muss) und von grossen Mengen von alkalischen Chlormetallen als Quecksilberchlorür ausgeschieden werden.

Will man das Quecksilber nicht als Chlorür, sondern als Metall abscheiden, so muss man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzen, doch zieht der Verf. die Abscheidung als Chlorür in allen Fällen vor, da die erhaltenen Metallkügelchen gewöhnlich etwas Chlorür einschliessen, und sich das Chlorür auch bei 100° ohne Verlust trocknen lässt, während das metallische Quecksilber nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet werden darf.

Die Fällung des Quecksilbers aus seinen Lösungen durch phosphorige Säure hat nach dem Verf. noch den grossen Vortheil, dass man durch dieselbe das Quecksilber von sehr vielen Metallen trennen kann, die sich dann in der vom Metall oder Chlorür abfiltrirten Lösung bestimmen lassen. Hat man das Quecksilber durch Zinnchlorür ausgeschieden, so ist die Bestimmung der anderen Metalle oft mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft, dass man sie lieber ganz unterlässt.

Die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer gelingt durch phosphorige Säure sehr gut, und diese Methode hat noch den

grossen Vortheil, dass es von gar keinem Einfluss ist, ob das Quecksilber als Oxyd oder als Oxydul oder als ein Gemenge beider Oxydationsstufen vorhanden ist.

Findet die Fällung des Quecksilberchlorürs bei gewöhnlicher, oder auch bei etwas erhöhter Temperatur statt, so hat man keine Einmengung von Kupferchlorür, oder (bei Anwesenheit von schwefelsaurem Kupferoxyd) von schwefligsaurem Kupferoxydul-Kupferoxyd zu befürchten. Beides aber kann sich bilden, wenn man durch Kochen das Quecksilberchlorür zu metallischem Quecksilber reduciren will.

Vom Wismuth können die Oxyde des Quecksilbers durch phosphorige Säure getrennt werden, wenn man Chlorwasserstoffsäure in hinreichender Menge hinzufügt, damit nicht basisches Chlorwismuth zugleich mit niederfallen kann. Das gefällte Quecksilberchlorür muss zuerst mit Wasser ausgewaschen werden, welches mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, und darauf mit reinem Wasser. Das Wismuth fällt man aus der Lösung als basisches Chlorid, indem man mit einem Alkali die Lösung fast neutral macht, und reducirt es durch Schmelzen mit Cyankalium zu metallischem Wismuth.

Auf dieselbe Weise wie vom Kupferoxyd können die Oxyde des Quecksilbers auch von Cadmiumoxyd, sowie von solchen Oxyden getrennt werden, die durch Schwefelwasserstoff aus neutralen oder sauren Lösungen nicht gefällt werden. Die Trennung ist der durch Schwefelwasserstoff nach dem Verf. in allen Fällen vorzuziehen, wo die Gegenwart der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure die spätere Bestimmung der vom Quecksilber zu trennenden Metalloxyde nicht erschwert.

Auch von den Oxyden des Antimons kann das Quecksilber in der chlorwasserstoffsauren Lösung der Oxyde durch phosphorige Säure getrennt werden, und die Gegenwart der Weinsteinsäure, die zugegen sein muss, um das Antimonoxyd in Lösung zu erhalten, ist ohne Nachtheil für diese Abscheidung.

Ebenso wird bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die arsenige Säure und die Arseniksäure durch phosphorige Säure von den Oxyden des Quecksilbers getrennt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Bleioxyd.

Das Bleioxyd kann von den Quecksilberoxyden nicht vollständig durch phosphorige Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass mit dem Quecksilberchlorür auch eine geringe Menge Chlorblei fällt.

Die zweckmässigste Methode der Trennung dieser beiden Metalle ist nach dem Verf. die, dass man zu der Auflösung beider Oxyde Schwefelsäure hinzufügt, und darauf soviel Alkohol, dass er etwa ein Sechstel vom Volum der Flüssigkeit ausmacht. Die Menge der hinzugefügten Schwefelsäure darf nicht zu gering sein, weil, wenn keine, oder nicht hinreichend Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sonst durch Zusatz von Wasser bisweilen gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, zu welchem etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist.

Diese Methode der Trennung giebt nach dem Verf. genauere Resultate als die, die Oxyde des Quecksilbers und des Bleies in Chloride zu verwandeln, und diese durch Alkohol zu trennen.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd.

Bei der Trennung des Silberoxyds vom Quecksilberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure muss die Lösung verdünnt sein, und ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure vermieden werden; den Niederschlag von Chlorsilber erhitzt man nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, setzt einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und filtrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür.

Ist neben dem Quecksilberoxyd auch Oxydul in der Flüssigkeit vorhanden, so fällt Quecksilberchlorür mit dem Chlorsilber nieder. Durch Erhitzen des Niederschlages mit Salpetersäure wird derselbe in Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür vermittelst der ameisensauren Alkalien.

In Beziehung auf den Vorschlag Bonsdorff's, das Queck-

silber aus seinen Lösungen vermittelst ameisensauren Alkalis als Chlorür zu fällen, hat der Verf. schon früher [1]) mitgetheilt, dass die ameisensauren Alkalien ihre reducirenden Wirkungen auf Quecksilberverbindungen gänzlich verlieren können: nicht nur, wenn in der Lösung freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sondern auch durch die Gegenwart von Chlormetallen, namentlich der alkalischen, die entstehen, wenn die saure Lösung durch Kalihydrat neutralisirt wird. Diese Methode kann daher zu sehr ungenauen Resultaten führen.

Der Verf. knüpft hieran Bemerkungen über die Verwandtschaft des Quecksilberchlorids zu den alkalischen Chlormetallen, wodurch dasselbe sich oft gegen Reagentien ganz abweichend verhält, so dass selbst die stärksten Basen aus einer solchen Lösung oft kein Quecksilberoxyd fällen. Auffallend ist, dass das Quecksilberchlorid eine ähnliche Verwandtschaft zum schwefelsauren und salpetersauren Kali zeigt, wie zum Chlorkalium. In einer solchen Lösung, die viel freies Kalihydrat enthält, kann Schwefelammonium die Gegenwart des Quecksilbers nicht anzeigen, da das sich bildende Schwefelsalz von Schwefelkalium und Schwefelquecksilber in Kalihydrat löslich ist. Am leichtesten weist man das Quecksilber in solchen Lösungen nach, wenn man mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und das Quecksilber als Chlorür durch phosphorige Säure ausfällt.

Der Verf. fügt hinzu, dass sich die Chloride anderer edler Metalle, namentlich das Goldchlorid, wenn sie mit bedeutenden Mengen alkalischer Chlormetalle verbunden sind, in mancher Hinsicht dem Quecksilberchlorid ähnlich verhalten.

Bestimmung des Quecksilbers in festen Verbindungen durch Destillation.

Statt das Quecksilber, nach Mischung der Verbindung mit Kalk, aus einer Retorte abzudestilliren, wo bei sehr flüchtigen Verbindungen leicht ein Theil derselben unzersetzt überdestilliren kann, wendet der Verf. wie bei der organischen Analyse ein böhmisches Glasrohr an, welches vorn in eine nach unten gebogene Spitze ausläuft, und in dem

1) Pogg. Ann. CVI. 500.

die Dämpfe zur vollständigen Zersetzung über eine Schicht glühender reiner Kalkerde streichen. Die letzten Spuren treibt man durch einen Strom von Kohlensäure, die man am besten durch Erhitzen von doppeltkohlensaurem Natron erzeugt, in die Vorlage. Man darf hierbei nicht Kalkerdehydrat, sondern nur wasserfreie Kalkerde anwenden, da ersteres leicht stäubt, und feine Partikelchen in die Vorlage mitgerissen werden, die das Resultat ungenau machen. L.

Ueber die Bildung der Fuchsinsäure aus Anilin.

Von Persoz, V. de Luynes und Salvétat.

Compt. rend. LI. 538.

Zur Darstellung des reinen Anilins bedienten sich die Verfasser des käuflichen englischen Anilins, das sie mit gasförmiger, trockner Salzsäure behandelten und während deren Einwirkung bis zur Verflüchtigung des salzsauren Produktes erhitzten. Das in der Retorte zurückbleibende Quantum, $^1/_4$ des Ganzen, war zähe und bedurfte einer bedeutenden Hitze um zu destilliren. Das zuerst übergegangene wurde mit Kalk destillirt und das ölige Destillat rectificirt; sein Siedepunkt war nahe 180°, es wurde als reines Anilin betrachtet und durch siebenstündiges Erhitzen in einer Retorte mit einer Lösung von Arsensäure von gewöhnlicher Temperatur bis 100°, 120°, 160° und 180° in Fuchsin verwandelt. Das Gemenge in der Retorte lässt bei der Behandlung mit Kalk alles Fuchsin in Lösung gehen. Durch Auflösen in schwacher Salzsäure, Filtriren und Fällen durch Ammoniak kann das Kalksalz gereinigt werden; seine Lösung in Salzsäure giebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit eine gelbe Trübung, wird sie jedoch zuerst mit schwefliger Säure erhitzt, so erhält man mit Schwefelwasserstoff sogleich einen reichlichen Niederschlag von Schwefelarsen. Die genannten Chemiker schliessen hieraus, dass das Fuchsin kein Oxydationsprodukt ist und nicht durch Reduction der Arsensäure gebildet wird.

J. S.

Ueber die phosphorescirende Substanz der Fische.

Von T. L. Phipson.

Compt. rend. LI. 541.

Von der Oberfläche eines Rochens wurde die leuchtende Substanz abgenommen und in ein Glas gebracht. Sie erschien ölig, blieb an den Fingern hängen und leuchtete im Dunkeln unter Wasser und an der Luft. Nach dem Oxydiren mit Salpetersäure konnte P. keine Phosphorsäure darin nachweisen. Unter dem Microscop erschien die Substanz structurlos und enthielt kleine runde Körperchen, offenbar Spuren von Schwämmen, denen Ph. jedoch das Leuchten nicht zuschreibt. J. S.

Ueber die Elementaranalyse organischer Verbindungen.

Von Dr. L. Carius.

Verh. d. nat.-med. Ver. zu Heidelberg. II. 49.

Die Elementaranalyse organischer Körper ist bis jetzt vorzugsweise in Bezug auf die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ausgebildet, und hat hierin einen Grad von Genauigkeit erreicht, der nur von wenigen chemischen Versuchen übertroffen wird. Ganz anders verhielt es sich mit den bis jetzt üblichen Methoden zur Bestimmung von andern Bestandtheilen organischer Verbindungen, welche nicht allein an dem Mangel einer allgemeinen Anwendbarkeit leiden, sondern bei denen die Genauigkeit der Resultate auch meist viel geringer ist, als die, welche bei Bestimmung derselben Elemente z. B. des Schwefels, Chlors und selbst der Metalle in unorganischen Verbindungen erreicht werden kann. — Von den hierher gehörigen Methoden nenne ich nur die von Bunsen zuerst angewandte Methode zur Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron, welche einer grossen Genauigkeit fähig ist; sie hat indessen den Mangel, dass man besonders bei sehr schwefelreichen Substanzen eine sehr grosse Menge von kohlensaurem Natron anwenden muss, wodurch die Abscheidung des schwefelsauren Baryts aus der mit Salzsäure, besonders aber, bei Gegenwart von

Chlor, aus der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit sehr erschwert wird. Ein zweiter Nachtheil entspringt aus einer unvollkommenen Verbrennung der organischen Substanz und dadurch bedingter Bildung von Schwefelnatrium, die selbst durch Anwendung von grossen Mengen Quecksilberoxyd nicht mit Sicherheit vermieden werden kann, und eine gesonderte Bestimmung des Schwefels im Schwefelnatrium verlangt. Die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung noch anderer Elemente wird endlich dadurch sehr beschränkt, dass das kohlensaure Natron beim Glühen in dem Glasrohr Kieselsäure aufnimmt.

Die Untersuchung Schwefel, Phosphor und zum Theil noch andere Elemente enthaltender organischer Verbindungen veranlassten mich, eine neue Methode aufzusuchen, und zu diesem Zweck das Verhalten organischer Körper gegen Oxydationsmittel in wässriger Lösung zu untersuchen, indem ich dadurch besonders auch eine grössere Allgemeinheit der Methode zu erreichen hoffte. Eine solche kann, da die Anwendung von Glasgefässen fast unvermeidlich scheint, nur auf einer Oxydation der Substanz in saurer Lösung beruhen; es ist ferner erforderlich, dass die organische Substanz vollständig unter Bildung von Kohlensäure und Wasser zersetzt werde, dass das überschüssig angewandte Oxydationsmittel die Bestimmung der übrigen Elemente nicht erschwere, und dass das Oxydationsmittel leicht und rein zu beschaffen sei.

Bekanntlich wird die Mehrzahl organischer Verbindungen von den stärksten der gewöhnlich angewandten Oxydationsmittel auch bei erhöhter Temperatur nur langsam und unvollständig oxydirt. Dagegen schien es mir wahrscheinlich, dass organische Verbindungen in wässriger Lösung oxydirt würden, wenn das Oxydationsmittel bei höherer Temperatur und Druck einwirkte, und die Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Salpetersäure verschiedener Concentration, sowie mit Gemischen von chromsaurem Kali oder chlorsaurem Kali und Salpetersäure oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoff anstellte, haben die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt. Bei den Versuchen wurden die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körper mit einem Ueberschuss des Oxydationsmittels in luftleer gekochte Röhren eingeschmolzen und erhitzt. Die

vollständige Oxydation der Substanz zur Kohlensäure und Wasser lässt sich mit Sicherheit nur nachweisen durch Messung der gebildeten Kohlensäure, da indessen beim Oeffnen des erhitzt gewesenen Rohres die Kohlensäure mit grosser Gewalt austritt, und das Rohr auch ausser der Kohlensäure noch andere Gase z. B. Stickoxyd enthalten kann, so ist diese Messung mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und ich beschränkte mich daher auf eine Prüfung der im Rohre rückständigen organischen Substanz. Bei einigen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. angestellten Versuchen habe ich indessen eine Messung der Kohlensäure in der Art ausgeführt, dasss das erhitzt gewesene Rohr durch Kautschuck mit dem oberen in ein Capillarrohr auslaufenden Ende eines mit Quecksilber und einigen C.C. Wasser gefüllten Maassrohres luftdicht verbunden, und alsdann die feine Spitze des Rohres abgebrochen, nach der ersten Beobachtung des Gasvolumens Kalihydrat eingeführt und nach Absorption der Kohlensäure wieder beobachtet wurde. Die auf diese Art gefundenen Kohlensäuremengen wichen von den berechneten so wenig ab, dass diese Differenzen sich vollständig aus den Fehlerquellen der Versuche: der Absorption der Kohlensäure durch das im Beobachtungsrohr enthaltene Wasser und durch die rückständige Salpetersäure erklärten. — Die oben genannten Oxydationsmittel bewirken die Oxydation der organischen Verbindungen verschieden leicht; die Versuche zeigten, dass Gemische von Salpetersäure mit chromsaurem oder chlorsaurem Kali, wie auch Chlorwasserstoff und chlorsaures Kali oder sehr concentrirte Salpetersäure die organischen Verbindungen von 100° bis 160° je nach ihrer verschiedenen Natur schon in Zeit von $^1/_2$ bis 2 Stunden vollkommen oxydiren. Bei Anwendung dieser Oxydationsmittel entwickeln sich aber ausser der gebildeten Kohlensäure noch erhebliche Mengen von andern Gasen, Stickstoff, Stickoxyd oder Chlor, die den Druck während des Erhitzens des Rohres so sehr vermehren, dass ihm nur wenige Röhren widerstehen; ein anderer Uebelstand, der aus dem grossen Druck erwächst, ist das zu gewaltsame Ausströmen der Gase beim Oeffnen des erkalteten Rohres, wodurch ein Herausschleudern der Flüssigkeit veranlasst wird. Diese Uebelstände finden nicht Statt bei Anwendung verdünnterer Salpetersäure; eine Säure von 1.2 spec. Gew. oxydirt Amylalkohol und ähnliche leicht oxydirbare Stoffe bei

$^1/_2$ bis 1stündigem Erhitzen auf 120°, andere z. B. Oxalsäure bei 1stündigem Erhitzen auf 150° und die am schwersten oxydirbaren, wie Bernsteinsäure, Phenylalkohol und ähnliche bei 3 bis 4stündigem Erhitzen auf 150 bis 180° vollständig zu Kohlensäure und Wasser; wendet man ferner soviel Salpetersäure an, dass diese die 4fache Menge Sauerstoff abgeben kann, um Stickstoff und Wasser zu bilden, als die Substanz zur Oxydation verbraucht, so bildet sich wie es scheint nie Stickstoff, Stickoxydul oder Stickoxyd, sondern nur salpetrige oder Untersalpeter - Säure, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben und ihr eine blaue Farbe ertheilen; daher ist denn der Versuch bei Anwendung von Salpetersäure in genanntem Verhältniss auch gefahrlos, und die rückständige Flüssigkeit kann ohne Verlust gesammelt werden.

Auf dieses Verhalten organischer Verbindungen gegen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. lässt sich nun eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Elemente organischer Verbindungen ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff gründen, die gestattet, diese Körper mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, wie in unorganischen Verbindungen; denn bei der Oxydation in zugeschmolzenen Röhren kann kein Verlust stattfinden, die Glasröhren, besonders die böhmischen, werden von der sauren Flüssigkeit selbst bei 200° nicht merklich angegriffen, und die an sich kleine Menge überschüssiger Salpetersäure beeinträchtigt die Bestimmung nicht wesentlich. — Die Ausführung der Methode geschieht in folgender Weise: Man wägt die Substanz in einem zugeschmolzenen Kugelröhrchen ab, dessen beide Enden dünnwandig, nicht zu enge und seitlich gekrümmt sind, damit sie leicht abbrechen und die Säure leicht in die Kugel eindringt, füllt das Kügelchen mit der Salpetersäure im oben angegeenen Verhältniss in ein unten zugeschmolzenes Rohr, und zieht letzteres zu einer dickwandigen Thermometerröhre aus, so dass der freibleibende Theil etwa ebenso gross ist als der gefüllte; alsdann wird das Rohr in der Flamme erhitzt, bis der Dampf der Salpetersäure stark aus der Spitze ausströmt, und diese zugeschmolzen. Das erkaltete Rohr wird geschüttelt, bis die Spitzen des die Substanz enthaltenden Kügelchens abgebrochen sind, und darauf im Luftbade erhitzt, dessen Fächer aus eisernen Gasröhrchen bestehen, deren Mündungen

in eine Zimmerecke gerichtet sind, wo dann eine etwa stattfindende Explosion vollkommen gefahrlos ist.

Die meisten Elemente sind nach dem Erhitzen in der überschüssigen Säure als Oxyde, als Schwefelsäure, Phosphorsäure, salpetersaure Salze etc. gelöst, und können daher ohne weiteres nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden; man öffnet zu dem Zweck das Rohr, indem man die äusserste feine Spitze desselben erhitzt, und sich aufblasen lässt und erst nach dem Austreten der Kohlensäure das Rohr unter der Verengung abschneidet. Nur bei Bestimmung von Chlor, Brom und Jod sind noch andere Vorsichtsmaasregeln nöthig. Die bis dahin nach der neuen Methode bestimmten Elemente sind folgende:

Schwefel: Freier Schwefel, Schwefelkohlenstoff, natürliche oder künstliche Schwefelmetalle, schwefligsaure Aether und viele andere Schwefelverbindungen werden leicht vollständig oxydirt, die entstandene Schwefelsäure kann direkt mit Chlorbarium gefällt und der in bekannter Weise von salpetersaurem Baryt befreite schwefelsaure Baryt gewogen werden. Eine andere Klasse schwefelhaltiger Körper nämlich alle, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck die Aetherschwefligsäuren geben, liefern diese auch beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr, und diese Säuren werden dann erst bei etwa 200° vollständig oxydirt; da nun eine so hohe Temperatur zweckmässig umgangen wird, so ist es besser, die auf gewöhnliche Weise erhaltene Lösung mit kohlensaurem Natron zu übersättigen, im Platingefäss zu verdampfen, den trocknen Rückstand zu schmelzen, und aus dessen mit Salpetersäure angesäuerter Lösung erst die Schwefelsäure zu fällen. Die Resultate der Schwefelbestimmungen stimmen im Durchschnitt mit den Berechnungen auf 0.05 bis 0.1 p. c. überein. — Aehnlich kann die Bestimmung des Selens geschehen.

Phosphor und Arsenik werden, nachdem vorher der etwa vorhandene Schwefel ausgefällt ist, als phosphorsaure oder arseniksaure Ammoniakmagnesia abgeschieden.

Enthalten die organischen Verbindungen Chlor, so wird dieses bei Anwendung von Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. zum grössern

Theil als Chlorwasserstoff, zum kleinern Theil indessen in um so grösserer Menge als freies Chlor abgeschieden, je reicher die Substanz an Chlor ist. Damit nicht durch die entweichende Kohlensäure freies Chlor mit fortgeführt werde, ist es nöthig, die Oeffnung des Rohres unter einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron vorzunehmen, welche sich hier am besten als Reductionsmittel eignet; man erhält so alles Chlor als Chlorwasserstoff und fällt dasselbe nach Vertreibung der überschüssigen schwefligen Säure durch salpetersaures Silber aus. — Enthält die organische Substanz Brom, so ist dieses in dem erhitzt gewesenen Rohr wie es scheint, ganz im freien Zustande enthalten, und durch die grosse Flüchtigkeit desselben für die Bestimmung des Broms dasselbe Verfahren geboten, wie bei dem Chlor. —

Jod wird, wenn kein Quecksilber oder Silber vorhanden ist, ganz im freien Zustande abgeschieden, man kühlt daher das Rohr im Frostgemisch ab, öffnet durch Aufblasenlassen der feinsten Spitze, und bringt den Inhalt in eine verdünnte Lösung von schwefligsaurem Natron, erwärmt dann gelinde bis zur Auflösung des Jods, filtrirt wenn nöthig, und fällt nach Vertreibung der überschüssigen schwefligen Säure das Jod durch salpetersaures Silber. Die nach dieser Methode erhaltenen Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod weichen von den Berechnungen nur um 0.05 bis 0.15 p. c. ab. —

Die Bestimmung der Metalle kann in derselben Weise geschehen, wie wenn sie direkt als salpetersaure Salze vorgelegen hätten.

Ein wesentlicher Mangel der bis jetzt üblichen Methoden der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff beruht in der Unmöglichkeit, den Sauerstoff durch den Versuch und nicht wenigstens Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nebeneinander zu bestimmen. Ich glaube einen Weg gefunden zu haben, der diesen Mangel wahrscheinlich ergänzt, und Kohlenstoff und Stickstoff volumetrisch, den Sauerstoff durch Titrirung zu bestimmen gestattet, und werde, wenn die Versuche beendigt sind, Mittheilungen darüber zu machen. Für jetzt hebe ich hier nur noch in Bezug auf die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff hervor, dass dieselbe in schwefelhaltigen Verbindungen nur dann mit Genauigkeit ausführ-

bar ist, wenn man sich zu der Verbrennung des chromsauren Bleies bedient; der Versuch zeigte, dass durch letzteres die schweflige Säure vollkommen zurückgehalten wird, während das von Wöhler und Liebig vorgeschlagene Einschalten eines Röhrchens mit Manganoxyduloxyd oder Bleisuperoxyd nicht allein diesen Zweck verfehlt, sondern auch dadurch noch Kohlensäure absorbirt wird.

Ueber das specifische Gewicht der chlorigen Säure.

Von J. Schiel.

Verh. d. nat.-med. Ver. zu Heidelberg II. 64.

Als das Molekül einer anorganischen sowohl als einer organischen Substanz betrachten die Chemiker gegenwärtig diejenige Gewichtsmenge, welche im dampfförmigen Zustand den Raum von zwei Gewichtstheilen Wasserstoff ausfüllt. Eine der wenigen Verbindungen, denen man in dieser Beziehung eine Ausnahmsstellung anweisen muss, ist die chlorige Säure, bei deren Bildung sich nach Millon's Angabe 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 3 Vol. chloriger Säure condensiren. Das specifische Gewicht der chlorigen Säure berechnet sich hiernach zu 2,745; Millon fand es 2,646. Das hohe theoretische Interesse, welches sich an diese Bestimmung knüpft, machte eine Wiederholung derselben wünschenswerth. Bei zwei Bestimmungen, welche ich in der Weise ausführte, dass die der chlorigen Säure sich leicht beimengende Luft nach Absorption der Säure gemessen und in Rechnung gebracht wurde, ergaben sich für das specifische Gewicht der chlorigen Säure die Zahlen 2,726 und 2,602, im Durchschnitt 2,662, eine Zahl, welche mit der von Millon gefundenen sehr nahe übereinstimmt. Der Verf. gedenkt dieses Resultat durch Bestimmung der Volumina Chlor und Sauerstoff, welche durch Zersetzung eines gemessenen Volums chloriger Säure erhalten werden, zu controliren.

Ueber Generatio spontanea.

Von Pasteur.

Compt. rend. LI. 350. (3. Sept. 1860.)

Eine Anzahl von Kolben von 250 C.C. Inhalt wurden zu ein Drittel mit Lösungen von fäulnissfähigen Substanzen gefüllt, die Flüssigkeit eines jeden Kolbens zum Kochen erhitzt und der ausgezogene Hals des Kolbens während des Kochens zugeschmolzen. An bestimmten Orten wurden die Spitzen der Kolben geöffnet, die Luft strömte mit Gewalt hinein, begleitet von atmosphärischem Staub; die Spitzen wurden nun sogleich wieder verschlossen und die Kolben einer Temperatur von 25° bis 30° ausgesetzt.

Die Entstehung organisirter Wesen in diesen Flüssigkeiten ist sehr mannigfaltig, oft mannigfaltiger als an der freien Luft, namentlich in Beziehung auf Mucedineen und Forulaceen, oft aber bleibt sie ganz aus und die Flüssigkeiten erhalten sich auf unbestimmte Zeit. Die Luft ist demnach nicht continuirlich mit Keimen gefüllt, sie enthält hier mehr dort weniger, zuweilen keine. Der Regen vermindert sie, eine Reihe von schönen Sommertagen vermehrt sie beträchtlich. Die in den tiefen Kellern des Pariser Observatoriums geschöpfte Luft, aus der sich in der völligen Ruhe alle Keime absetzen konnten, zeigte sich sehr unwirksam und würde sich wahrscheinlich ebenso unwirksam zeigen als geglühte Luft, wenn nicht etwas von dem abgesetzten Staub durch den Experimentator selbst in die Höhe getrieben worden wäre.

Warum bildet sich nun bei dem Gay-Lussac'schen Versuch mit Traubensaft durch Einführung einer sehr kleinen Menge Luft Hefe; und warum sieht man bei ähnlichen Versuchen mit verschiedenen Infusionen diese sich nach Einführung von Minimalmengen von Luft, sogar geglühter oder künstlicher Luft verändern? Einfach weil das Quecksiber eine Fülle von Keimen enthält. Eine Quecksilberkugel von der Grösse einer Erbse, in einer vorher geglühten Atmosphäre aus einer Wanne geschöpft, in eine veränderliche Flüssigkeit gebracht, giebt nach zwei Tagen eine Mannigfaltigkeit von

Produkten, bleibt aber unter gleichen Umständen unwirksam, wenn das Quecksilber in der Wanne vorher erhitzt worden ist.

J. S.

Ueber Condensation der Gase durch poröse Körper und deren Absorption durch Flüssigkeiten.

Von A. Terreil und E. Sainte-Edme.

Compt. rend. LI. 372.

Aus den Versuchen der Verfasser scheint hervorzugehen, dass bei einfacher Condensation oder Absorption keine Electricität erzeugt wird; dass dagegen jedesmal Electricität frei wird wenn die Condensation oder die Absorption des Gases von einer chemischen Wirkung begleitet ist. Bei der Absorption des Kohlenoxyds durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür findet keine Elektricitätsentwicklung statt. J. S.

Ueber Aepfelsäure durch Reduction von Weinsäure erhalten.

Von V. Dessaignes.

Compt. rend. LI. 373.

Die Apfelsäure fand D. in der von der Bereitung der Bernsteinsäure herrührenden Mutterlauge [1]). Letztere wird in der Kälte mit Kalkmilch gesättigt und filtrirt, das Filtrat wird mit Bleizucker versetzt und der entstandene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die neue Flüssigkeit wird zur Verjagung von freier Jodwasserstoffsäure abgedampft und nochmals mit essigsaurem Blei fraktionirt gefällt, wobei sich zuerst Jodblei niederschlägt. Der zweite, weisse Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die saure Lösung im Wasserbad verdampft, es bildet sich eine an der Luft zer-

---

1) Diese Zeitschrift III., p. 381.

fliessliche, Bernsteinsäure enthaltende Krystallmasse; der zerfliessliche Theil wird halb mit Ammoniak neutralisirt und verdampft, die erhaltenen Prismen durch Auflösen vom pulverigem Weinstein getrennt, nochmals mit essigsaurem Blei gefällt und der in heissem Wasser lösliche Theil des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit enthält nun fast reine Aepfelsäure. J. S.

Ueber einige Derivate des Acetons.

Von Dr. R. Fittig.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 54.

Der Verf. hat zur Feststellung der Formel des von ihm Paraceton und von Städeler Pinacon genannten Zersetzungsproducts verschiedene Versuche angestellt. Eine wiederholte sorgfältige Darstellung und Analyse dieses Körpers liess es unentschieden, ob ihm die Formel Städeler's $C_{12}H_{28}O_{16}$ oder die Formel des Verf. $C_6H_{12}O_8$ zukomme. Er unterwarf ihn daher der Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor, um aus den Zersetzungsproducten einen allenfallsigen Aufschluss zu erhalten.

Durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wurden die Krystalle zu einer klaren farblosen Flüssigkeit gelöst, die sich beim Erwärmen noch vor dem Sieden trübte und ein schwach gelb gefärbtes Oel ausschied, welches bei der Destillation mit den Wasserdämpfen farblos überging. Die Analyse desselben ergab die Formel $C_{12}H_{12}O_2$.

Beim Einleiten von trocknem Chlorgas in die geschmolzenen Krystalle bei 60° fand keine merkliche Absorption statt. Bei stärkerem Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit und schied ein Oel ab, welches genau so zusammengesetzt ist wie das von der Einwirkung der beiden Säuren. Der Verf. nennt dasselbe Pinacolin.

Die Krystalle, welche sich vollständig in dieses Oel umgewandelt hatten, konnten aber auf keine Weise wieder regenerirt werden.

Wird trocknes Chlorgas in gut abgekühltes Pinacolin bei zerstreutem Tageslicht eingeleitet, bis keine Absorption mehr stattfindet, so bildet sich ein Oel, welches nach längerer Zeit zu langen farblosen Krystallen von Bichlorpinacolin ($C_{12}H_{10}Cl_2O_2$) erstarrt, das beim

Behandeln mit concentrirter Salpetersäure rothbraun gefärbte ölige Nitroverbindungen giebt.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Pinacolin nicht.

Der Verf. fügt keine Ansicht über die Formel des Pinacons oder Paracetons bei. E.

Ueber eine organische Basis in der Coca.

Ann. Ch. Pharm. CXIV. 213.

Niemann hat auf Wöhler's Veranlassung die Coca, Blätter von Erythroxylonarten zu untersuchen begonnen. Es ist ihm gelungen darin eine eigenthümliche krystallisirbare, organische Base aufzufinden.

Zur Darstellung derselben, die nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch von Wöhler Cocaïn genannt wird, wendet Niemann das folgende Verfahren als das zweckmässigste an:

Die geschnittenen Cocablätter werden mehrere Tage mit 85 procentigem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure beigemischt ist, digerirt. Die entstehende braun grüne Lösung wird abgepresst, filtrirt und mit Kalkhydrat versetzt. Das Filtrat von dem Chlorophyll und einem Wachs, das vollkommen farblos dargestellt werden kann, wird mit Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Wasserbad abgedampft. Das Zurückbleibende wird mit Wasser vermischt, wodurch sich eine schwarzgrüne halbflüssige Masse abscheidet, welche das übrige Chlorophyll enthält. Die gelbbraune Lösung, in welcher das Cocain als Sulfat enthalten ist, wird mit kohlensaurem Natron versetzt. Das noch als unreiner brauner Niederschlag ausgeschiedene Cocain wird mit Aether behandelt. Nach Abdunsten des ätherischen Filtrats bleibt die Basis als eine gelbliche noch riechende amorphe Masse zurück, in der sich aber bald concentrische Krystallringe zu bilden beginnen. Durch wiederholte Behandlung mit Alkohol kann sie vollkommen farblos und rein erhalten werden.

Sie krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter und in Aether sehr leicht lös-

lich, mit stark alkalischer Reaction. Das Cocaïn schmeckt bitterlich und übt auf die Zungennerven die eigenthümliche Wirkung aus, dass die Berührungsstelle vorübergehend wie betäubt, fast gefühllos wird. Es schmilzt bei 98° und erstarrt wieder krystallinisch. In höherer Temperatur findet Zersetzung statt unter Bildung ammoniakalischer Producte, nur ein kleiner Theil scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Säuren werden vollständig neutralisirt, die Salze scheinen meist lange amorph zu bleiben, am leichtesten krystallisirt das salzsaure Salz, welches unter starker Wärmeentwicklung entsteht, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas auf Cocaïn einwirken lässt.

Das Cocaïn hat mit dem Atropin grosse Aehnlichkeit, beide sind aber wie vergleichende Reactionen und die verschiedene Zusammensetzung gezeigt haben, wesentlich von einander verschieden. Sehr ähnlich sind beide in ihren Goldchloridsalzen, indem beide aus den salzsauren Salzen durch Goldchlorid als hellgelbe flockige Niederschläge, aus warmen verdünnten Lösungen als feingelbe Krystallblättchen gefällt werden.

Bei der Zersetzung durch Erhitzen liefert aber das Cocaïngoldsalz eine grosse Menge Benzoesäure. Auf die Pupille scheint das Cocaïn nicht zu wirken. E.

Ueber die Gegenwart des Anilins in gewissen Schwämmen.

Von T. L. Phipson.

Compt. rend. LI. 107 (16. Juli 1860).

Die färbende Substanz, welche in manchen Schwämmen (Boletus cyanescens, B. luvidus) im farblosen Zustand existirt und sich zeigt, wenn das Fleisch der Schwämme verletzt wird, ist in Alkohol löslich, mischt sich schwierig mit Wasser und verharzt sich an der Luft. Sie besitzt die Eigenschaften des Anilins und giebt mit oxydirenden Mitteln dieselben Färbungen und dieselben salzartigen Verbindungen wie dieses. J. S.

Ueber einige numerische Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten und dem Atomgewicht.

Von L. Playfair.

Chemic. News, Juni 1860. Nr. 27.

„Dieselbe Beziehung, die zwischen dem Volumen und dem Aequivalent der gasförmigen Körper besteht, ist auch bei festen und flüssigen Körpern vorhanden, wiewohl nicht in einer so einfachen Weise ausdrückbar.

Bezeichnet man mit E das Aequivalent, mit d die Dichtigkeit, mit V das Atomvolumen, so hat man $\frac{E}{d} = V$; nimmt man das spec. Gew. des Diamants nach Wilson Lowry zu 3,46, das des reinen Graphits zu 2,29 und der Kohle zu 1,88 an, so erhält man für V in der obigen Formel die Werthe:

Diamant	3,44
Graphit	5,24
Kohle	6,38

Es scheint also in dieser Weise die Formel keine einfache Beziehung zu Tage treten zu lassen. Wenn man dagegen das Atomgewicht $\Theta = 12$ nimmt und aus dieser Zahl die Quadrat-, Kubik- und vierte Wurzel zieht, so stimmen die resultirenden Werthe nahe mit dem spec. Gew. der drei Substanzen überein:

Diamant	3,46	$\sqrt{12} = 3,464$
Graphit	2,29	$\sqrt[3]{12} = 2,289$
Kohle	1,88	$\sqrt[4]{12} = 1,865$.

Umgekehrt erhält man die Zahl 12, wenn man die Dichtigkeit des Diamants aufs Quadrat, des Graphits auf den Cubus und der Kohle auf die vierte Potenz erhebt.

Der Verf. hat ähnliche Beziehungen auch bei anderen Elementen gefunden, wie sich aus der folgenden Tabelle ergiebt.

Die Borsäure schreibt der Verf. BoO_2 und die Kieselsäure SiO_2, also ist das Aequivalentgewicht des Bors = 7,2 und das des Siliciums = 14,2 angenommen:

		Spec. Gew.	Wurzeln aus dem Atomgewicht.
Bor	= 7,2	2,68	$\sqrt[2]{7,2} = 2,68$
Silicium	= 14,2	2,46	$\sqrt[3]{14,2} = 2,42$
Brom	= 80	2,98	$\sqrt[4]{80} = 2,99$
Jod	= 127	4,99	$\sqrt[3]{127} = 5,02$
Schwefel	= 16	2,00	$\sqrt[4]{16} = 2$
Selen	= 40	4,31	$\sqrt[3]{2 \times 40} = 4,11.$

E.

Ueber das neue von Prof. Bunsen entdeckte Alkalimetall.

Auf Seite 502 Jahrg. III. dieser Zeitschrift wurde schon eines neuen Alkalimetalls erwähnt, welches Bunsen auf spectralanalytischem Wege entdeckt hat. Dasselbe findet sich in den Kreuznacher und Dürkheimer Soolquellen und in der Thermalquelle Ungemach zu Baden-Baden. Bunsen hat ihm den Namen **Caesium** von caesius blaugrau beigelegt, weil es, wie dies auf dem letzten Spectrum der Tafel I. dieser Zeitschrift zu sehen ist, zwei blaue Spectrallinien erzeugt, eine schwächere *β*, welche auf die blaue Strontiumlinie fällt und eine stärkere *α*, welche mehr nach dem blauen Ende des Spectrums hin liegt und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der rothen Linie *α* des Lithiums wetteifert.

Das Caesium zeigt insofern Aehnlichkeit mit dem Kalium, als es durch Platinchlorid gelb gefällt wird. Es unterscheidet sich von diesem durch die Löslichkeit seines Nitrats in Alkohol.

Da der Entdecker, wie wir vernehmen, eine grössere Menge (30 Grm.) des Chlorids dargestellt hat, so werden wir bald ausführlichere Mittheilungen über das neue Alkalimetall zu machen Gelegenheit haben. E.

Ueber die Theorie der Salpeterbildung.

Von E. Millon.

Compt. rend. LI. 548 (8. Octob. 1860).

Nach zahlreichen Versuchen, welche M. in Algerien angestellt hat, ist die Salpeterbildung neben der Temperatur von der Gegenwart eines humusartigen Produktes, eines Ammoniaksalzes und kohlensaurer alkalischer oder erdiger Salze abhängig. Ausserdem bedarf es der Gegenwart von Feuchtigkeit und des Sauerstoffs der Luft. Die Oxydation des Ammoniaks findet gleichzeitig mit der des Humus statt, sie bleibt aus, wenn der Humus fehlt. Letzterer kann aber durch andere Körper wie Phosphor, Kupfer und Eisen ersetzt werden, sie bewirken die Oxydation des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei einem Versuche in einem grossen Ballon konnte vermittelst Phosphor nur Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, nicht aber schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak oxydirt werden. M. schliesst daraus, dass der Oxydationsprozess vorzüglich bei den gasförmigen Substanzen stattfindet. Mit Kupferspänen und Eisenfeile erhält man ähnliche Resultate; durch Reduction des Eisenoxyds durch das Ammoniak hat M. niemals Salpetersäure entstehen sehen. M. macht darauf aufmerksam, dass nach den Versuchen von Schönbein eine zur Hälfte in Wasser tauchende Phosphorstange ein farbloses Mangansalz eine violette Farbe erhält, das Ammoniak demnach nicht die einzige Substanz ist, die so verbrannt werden kann. J. S.

Ueber die Bildung des Cementstahls.

Von H. Caron.

Compt. rend. LI. 564.

Aus Versuchen, welche C. angestellt hat, geht hervor, dass man, um eine rasche und tiefgehende Cementation des Eisens zu erhalten, die Bildung des Ammoniumcyanürs in den das Eisen umgebenden Kohlen befördern muss. C. bewirkte dies durch Zuführung von Ammoniakgas. J. S.

Ueber die chemische Constitution des Gusseisens und des Stahls.

Von Frémy.

Compt. rend. LI. 567.

Die Gegenwart des Stickstoffs im Gusseisen und Stahl ist schon von Marchand nachgewiesen worden. Behandelt man diese Producte mit Kupferchlorid, so erhält man einen Rückstand, der Graphit und eine braune Substanz enthält. Letztere ist stickstoffhaltig, löst sich zum Theil in Kali und giebt damit erhitzt reichlich Ammoniak aus; sie hat also gewisse Analogien mit Cyanverbindungen. Der Stahl und das Gusseisen sind nach F. keine Carburete, sondern Verbindungen von Metall mit einem zusammengesetzten Radical, das man mit dem Cyan vergleichen könnte, und welches direct, wie dieses durch Verbindung von Kohlenstoff mit atmosphärischem Stickstoff erzeugt wird. Die erwähnte braune Substanz und das übelriechende Oel, welche bei Einwirkung von Säuren auf Gusseisen und Stahl entstehen, wären demnach Zersetzungsproducte dieses zusammengesetzten Radikals. In der Einwirkung des Schwefels, Phosphors und Arseniks auf dieses Radical ist nach F. die Ursache der tiefen Veränderung zu suchen, welche Stahl und Gusseisen durch jene Substanzen erfahren. Nach Versuchen von F. ersetzen sie beim Zusammenschmelzen mit Stahl oder Gusseisen Kohlenstoff und scheiden ihn in der Form von gros-

sen Lamellen ab, das entstandene Product ist weiss. Beim Auflösen in Säuren finden sich die angewendeten Metalloiden in dem übelriechenden Oel.

Die analytischen Bestimmungen des Kohlenstoffs von Stahl und Gusseisen haben hiernach keinen Werth, wenn die Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz vernachlässigt wird, indem diese allein der wirksame Körper zu sein scheint. Auch die Beurtheilung des Gusseisens nach Farbe und Ansehen überhaupt ist trügerisch.

J. S.

Ueber Kieselquecksilberfluorür, Kieselquecksilberoxydfluorid und Kieselquecksilberfluorid.

Von R. Finkener.

Pogg. Annal. CXI. 246.

Der Verf. hat diese Verbindungen im Laboratorium von Schneider dargestellt. Das *Kieselquecksilberfluorür* erhielt er durch Auflösen von kohlensaurem Quecksilberoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung in wasserhellen prismatischen Krystallen. Die Analyse führte zu der Formel:

$$Hg_2Fl,\ SiFl_2 + 2HO$$ [1]).

Das *Kieselquecksilberoxydfluorid* sind die nadelförmigen Krystalle, die aus der Lösung von Quecksilberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure anschiessen, und die Berzelius [2]) für Kieselquecksilberfluorid hielt.

Ihre Zusammensetzung ist:

$$HgFl,\ SiFl_2,\ HgO + 3HO.$$

Ueberlässt man die Lösung, aus der sich diese Krystalle ausgeschieden haben, bei + 15° sich selbst, so scheiden sich wasserhelle,

---

1) Si = 14.

2) Pogg. Ann. I. 200.

farblose, rhomboedrische Krystalle aus, die nach dem Verf. *Kieselquecksilberfluorid* sind. Ihre Analyse stimmt annähernd mit der Formel:

$$HgFl, SiFl_2 + 6HO.$$

L.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure.

Von H. Aschoff.

Pogg. Annal. CXI. 217.

Der Verf. hat in Folge der Arbeit von Phipson[1]) die Uebermangansäure und ihre Salze im Laboratorium von Mitscherlich, welcher bekanntlich die erste genaue Analyse des Kalisalzes lieferte, aufs Neue untersucht. Er hat sowohl durch eine grosse Anzahl von Analysen, in denen das Mangan, das Kalium, sowie der Sauerstoff, der auf eine Eisenoxydullösung oxydirend wirkt, bestimmt wurde, als auch dadurch die Existenz dieser Oxydationsstufe ausser Zweifel gestellt, dass er, wie Erlenmeyer und Lewinstein (Diese Zeitschrift III. 393) nachwies, dass die Kohlensäure das mangansaure Kali nicht durch blosse Kalientziehung in übermangansaures (resp. saures mangansaures Salz, wie Phipson meinte), sondern unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat überführt: $3KMnO_4 + C_2O_4 + HO = MnO_2HO + K_2C_2O_8 + KMn_2O_8$.

Der Verf. hat auch die wasserfreie Uebermangansäure[2]) durch Eintragen des übermangansauren Kalis in durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. dargestellt, bei welcher Darstellungsweise jede Gefahr einer Explosion vermieden wird. Die wasserfreie Uebermangansäure bildet eine ölartige olivengrüne Flüssigkeit, die schwerer als Schwefelsäurehydrat ist. Vertheilt man

---

1) Diese Zeitschr. III. 392.

2) Es scheint kein Hydrat derselben zu existiren.

diese Flüssigkeit in Wasser, so löst sie sich mit der violetten Farbe des übermangansauren Kali's ohne Trübung auf. Trägt man mangansaures Kali in Schwefelsäure ein, so scheidet sich gleichfalls Uebermangansäure in ölartigen Tropfen ab, wobei gleichzeitig Mangansuperoxyd niederfällt. Trennt man die Uebermangansäure von der darüberstehenden Flüssigkeit, so erhält man sie als rothbraune Flüssigkeit, die bei — 20° noch nicht fest wird; an der Luft zersetzt sie sich rasch, es steigen Bläschen von Sauerstoff aus ihr auf, welche durch Fortreissen von Säure an der Luft violette Nebel bilden. Die Uebermangansäure wurde durch Einwirken auf eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und durch directe Bestimmung des Mangans analysirt, das Mittel aus drei Analysen ist:

	berechnet:	gefunden:
Mn_2	49,61	49,76
O_7	50,39	50,39

Aschoff hat ferner eine Verbindung analysirt, welche er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt. Sie hat die Farbe und physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stösst aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus und ihre Zersetzung mit Wasser ist lebhafter. Die Zahlen, welche durch die Analyse erhalten wurden, stimmen annähernd mit der Formel Mn_2ClO_6. Der Verf. hält es aber doch noch für möglich, dass die erhaltene Substanz nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure sei, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssten. D. Red.

Wirkung des freien Wasserstoffs, freien Sauerstoffs und des chlorsauren Kali's auf fünffach Chlorphosphor.

Von E. Baudrimont.

Compt. rend. LI. 823.

B. liess trocknes reines Wasserstoffgas gleichzeitig mit den Dämpfen von PCl_5 in eine rothglühende Glasröhre eintreten. Es bildete

sich 2ClH und PCl_3, welches sich in der Vorlage verdichtete. Ausserdem wurde aber eine gewisse Menge Phosphor in Freiheit gesetzt und in rothen Phosphor umgewandelt. Daneben bildete sich noch ein Gas, welches mit smaragdgrüner Flamme brennt. Es ist nicht selbstentzündlich, raucht stark an der Luft und setzt einen leichten gelben Anflug, wahrscheinlich von festem Phosphorwasserstoff ab. Der Verf. hält das Gas für ein Gemenge von gasförmigem Phosphorwasserstoff mit überschüssigem Wasserstoff. (Es enthält wohl auch etwas PCl_3, wodurch es an der Luft raucht.)

Auch das reine trockene Sauerstoffgas wirkt in dunkler Rothglühhitze auf PCl_5. Die Reaction ist von einem schönen Phosphorlicht begleitet, es entwickelt sich Chlor und in der Röhre bleibt ein wolliger Anflug von Phosphorsäure. Endlich verdichtet sich in der Vorlage Phosphoroxychlorid.

Der Verf. legt einen besonderen Werth auf diese Reaction, weil sie das erste Beispiel der Substitution des Chlors durch freien Sauerstoff sei.

Er hat auch von Neuem die Wirkung des PCl_5 auf chlorsaures Kali studirt. Bei der Reaction von $3PCl_5$ auf $KClO_6$, beide in Pulverform findet sogleich Verflüssigung statt. Die Temperatur steigt beträchtlich, es entwickelt sich unterchlorige oder Unterchlorsäure (acide hypochloreux ou hypochlorique), welche meistens detonirt, aber bald erzeugt sich freies Chlor. Der Rückstand in dem Gefäss ist Chlorkalium, frei von Phosphor, suspendirt in einer grossen Menge Phosphoroxychlorid, welches noch Chlor in Lösung enthält.

B. giebt für die Reaction die folgende Formel:

$$3PCl_5 + ClO_5KO = 3(PCl_3O_2) + KCl + 6Cl.$$

Der Verf. glaubt, die Bildung des detonirenden Gases dadurch erklären zu können, dass sich durch Feuchtigkeit aus dem PCl_5 Chlorwasserstoff und Phosphorsäure bilden, welche das chlorsaure Kali zersetzen. Er schliesst mit den Worten: „Die Wirkung des PCl_5 auf chlorsaures Kali ist ein weiteres Beispiel der Substitution des Chlors durch Sauerstoff."

(Die Wirkung dieser beiden Körper aufeinander unterscheidet sich nicht von der Wirkung des PCl_5 auf $H_2\Theta$ oder analog zusammengesetzte Körper.

Sie lässt sich einfach so ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}Cl\Theta_2\\K\end{matrix}\right\}\Theta + PCl_5 = \frac{Cl\Theta_2Cl}{K\,Cl} + PCl_3\Theta.$$

Die Verbindung $Cl\Theta_2Cl$ wird nun weiter durch $2PCl_5$ zersetzt:

$$Cl_2\Theta\Theta + 2PCl_5 = Cl_2Cl_2Cl_2 + 2PCl_3\Theta.$$

Die Verhältnisse der Anfangs- und Endproducte stimmen dann ganz mit denen überein, welche der Verf. annimmt.)

Der Verf. hat sich ausserdem durch den Versuch überzeugt, dass Stickstoff bei Rothglühhitze ohne Wirkung auf PCl_5 ist.

E.

Ueber die Isomerie organischer Verbindungen.

Von F. Beilstein.

Rep. de chimie pure, 1860. 408.

In einer früheren Abhandlung[1]) hat B. die Identität des von Wurtz durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Aldehyd erhaltenen, dem Elaylchlorid isomeren Körpers, mit dem einfach gechlorten Chloräthyl Regnault's nachgewiesen.

Canizzaro, der zuerst den Benzylalkohol darstellte, bewies auch schon damals die Gleichheit des hieraus durch direkte Einwirkung von Salzsäure erhaltenen Benzylchlorids mit dem Monochlortoluol. Durch gegenwärtige Arbeit zeigt nun B. mit der grössten Bestimmtheit die schon von Cahours vermuthete Identität des Bichlortoluols mit dem Chlorbenzol.

Das Toluol, welches den Versuchen als Ausgangspunkt diente, stellte B. aus dem käuflichen Benzin dar, und verwandelte es durch Einwirkung von Chlor in Bichlortoluol. Pelletier und Walter erhielten ebenfalls diese Substanz durch Ueberleiten von Chlor über Toluol (Retinaphta). Das Bichlortoluol siedet bei 201°, der Dampf reizt zu Thränen, mit der Zeit färbt sich die anfangs wasserhelle Flüssig-

---

1) Diese Zeitschr. III. 174.

keit, sein Geschmack ist brennend. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein spec. Gew. ist 1,256 bei 13°. B. fand die Resultate der Einwirkung von Quecksilberoxyd und Silberoxyd sowie von salpetersaurem, oxalsaurem, essigsaurem und benzoësaurem Silberoxyd, sowohl auf Bichlortoluol als auf Chlorobenzol vollkommen gleich. Durch Einwirkung von benzoësaurem oder essigsaurem Silberoxyd erhielt er die entsprechenden zusammengesetzten Aether. Auch die Art und Weise der Einwirkung von Natriumalkoholat, alkoholischer Ammoniaklösung, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Natrium und conc. Schwefelsäure ist ganz dieselbe. Es bleibt somit kein Zweifel wegen der Identität dieser Substanzen übrig.

B. schreibt die Formel des Bittermandelöls in derselben Weise, deren sich Wurtz für den Aldehyd und seine Derivate bedient

Θ_7H_7H Benzylwasserstoff, Toluol
$\Theta_7H_6(O . O)$ Bittermandelöl
$\Theta_7H_6Cl . Cl$ Chlorbenzylchlorid, Bichlortoluol, Chlorobenzol.

Durch diese Betrachtungsweise finden die Reactionen des Chlorobenzols eine einfache Erklärung: der Diäthyläther des Benzols wird z. B. das Acetal der Benzoësäurereihe.

Seit den Untersuchungen von Cahours über das Chlorobenzol haben einige Chemiker diesen Körper als das Chlorid eines zweiäquivalentigen Radicals Θ_7H_6 angesehen und die durch Einwirkung von Silbersalzen entstandenen Producte als Aether des Glycols der Benzoësäurereihe betrachtet. Durch Kali entsteht aus diesen Aethern kein Benzoglycol, welches die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_6\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ haben müsste, sondern Bittermandelöl. Heut zu Tage ist die Erklärung der Isomerie der Glycolverbindungen und der entsprechenden Aldehyde einfach: die Aldehyde sind Derivate eines einäquivalentigen (?) Kohlenwasserstoffs, die Glycole eines zweiäquivalentigen. Die Glycole der Reihe der aromatischen Säuren sind noch nicht bekannt.

E.

Ueber die Ersetzung des Kalis durch Soda in der Pflanzenernährung.

Von G. Ville.

Compt. rend. LI. 437.

Ueber diesen Gegenstand hat V. Versuche angestellt und daraus geschlossen: In Beziehung auf Getreide kann das Kali nicht durch Soda ersetzt werden; salpetersaures Natron mit phosphorsaurem Kalk vermischt ist ein wenig wirksamer Dünger, wird aber durch Hinzufügung von Kali wirksam. Wenn sich das salpetersaure Natron in der Praxis wirksam gezeigt hat, so lag der Grund darin, dass der Boden bereits hinreichend Kali enthielt. J. S.

Ueber das Phillyrin.

Von Bertagnini und de Luca.

Compt. rend. LI. 368 (3. Sept. 1860).

Das aus Phillyria latifolia gezogene Phillyrin ist sehr weiss und von leicht bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es kaum, in heissem leicht löslich, auch in Alkohol ist es löslich, aber unlöslich in Aether. Bei seiner Darstellung erhält man zugleich Mannit.

Nach der Analyse von B. und L. besitzt das Phillyrin die Zusammensetzung $C_{54}H_{34}O_{22}$; es gehört zu den Glykosiden und wird durch verdünnte Säuren in Phillygenin und Zucker übergeführt.

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C_{54}H_{34}O_{22}} + H_2O_2 = \underset{\text{Phillygenin.}}{C_{42}H_{24}O_{12}} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

Vergleicht man die Formel des Phillygenins mit der des Saligenins, so ergibt sich $C_{42}H_{24}O_{12} = 3C_{14}H_8O_4$, woraus die Polymerie ersichtlich.

Durch Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure geben sowohl das Phillyrin wie das Phillygenin eine Anzahl von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten. J. S.

Ueber oxalsaure Eisensalze.

Von T. L. Phipson.

Compt. rend. LI. 637. (22. Oct. 1860) et ibid 831. (26. Nov. 1860).

Phipson hat am 22. October 1860 der Academie eine Notiz vorgelegt, in welcher er den gelben Niederschlag, der beim Zusammenbringen einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak [1]) mit einer solchen von Eisenvitriol besonders beim Schütteln entsteht, als wasserfreies 4 fach oxalsaures Eisenoxydul (quadroxalate de fer anhydre) declarirt und ihm nach seiner Analyse die Formel:

$$Fe\,O,\ 4\ C_2O_3$$

zu geben sich genöthigt glaubt.

Die Resultate seiner Analyse stimmen mit dieser Formel. Wie die Analyse aber ausgeführt ist, bleibt verschwiegen.

In einer Notiz vom 26. November stellt es sich nun heraus, dass die Oxalsäure durch den Glühverlust bestimmt wurde. Trotzdem, dass das Salz beim Glühen im Röhrchen Wasser gab, so wurde es doch für wasserfrei erklärt.

Nun erfährt der Verf., dass nach den Untersuchungen von Wurtz die Oxalsäure Wasser enthält, darauf analysirt er sein Salz, wie es sich gehört und findet, dass es 20% Wasser enthält und er stellt jetzt die Formel:

$$FeO,\ 3\,C_2O_3 + 4\,HO \text{ oder}$$
$$FeO\ (C_2HO_4)\ 3 + HO$$

dafür auf.

Er hat ferner durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Oxalsäurelösung und Verdampfen ein in schiefen Prismen krystallisirendes grünes Ferrioxalat dargestellt und analysirt. Seine Resultate führen ihn zu der Formel:

$$Fe_2O_3\ (C_2O_3)_6 + 5\,HO + 10\ aq. \text{ oder}$$
$$Fe_2O_3\ (C_2HO_4)_5 + 10\ aq.$$

---

1) Rammelsberg fand den Niederschlag, welchen neutrales oxalsaures Kali in einer Eisenvitriollösung hervorbringt $Fe_2\,C_4\,O_8 + 4$ aq. zusammengesetzt. Vgl. Gmelin's Handbuch IV. Aufl. Bd. IV. 855.

P. meint nun, dass nach der Constitution dieser beiden Salze die Formel der Oxalsäure nach Wurtz, welcher sie von dem Glycol ableitete und daher verdoppeln müsste ($C_4H_2O_8$) unzulässig wäre.

Ehe wir die Formeln des Verf. verdoppeln, um sie der zweibasischen Oxalsäure anzupassen glauben wir neue Analysen seiner Salze abwarten zu müssen. E.

Ueber eine neue Krystallform des Kochsalzes.

Von Tuson.

Chemical News, 28. Juli 1860 Nr. 34. T. II. p. 73.

Der Verf. beobachtete unter zwei verschiedenen Umständen die Ausscheidung von Kochsalz an der Oberfläche eingepökelten Fleisches in der Form langer, quadratischer Prismen mit vier Pyramidenflächen. Die Krystalle waren klar, farblos, durchscheinend, elastisch und sowohl in der Länge als Quere gestreift. An der Luft blieben diese Eigenschaften unverändert; beim Erhitzen decrepitirten die Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielt er sie in der gewöhnlichen kubischen Form des Kochsalzes [1]). E.

---

1) Die von T. beobachteten Kochsalzprismen scheinen nur Aneinanderreihungen von Octaëdern zu sein, wie man sie ziemlich häufig bei gediegenem Silber und Kupfer findet. Dass das Chlornatrium unter gewissen Umständen z. B. aus harnstoffhaltigen und wie das Jodkalium auch aus alkalischen Lösungen in Octaëdern krystallisirt, ist bekannt. Chlorkaliumkrystalle von gleicher Form wie die von T. beschriebenen Chlornatriumkrystalle habe ich öfter von 1 bis 2 Zoll Länge in den alkalischen Mutterlaugen von der Darstellung des gelben Blutlaugensalzes zu beobachten Gelegenheit gehabt. Der Alaun zeigt nicht selten ähnliche Bildungen.

E.

Chlorpropionyl und Zinkäthyl lieferten eine in Wasser schwerlösliche Flüssigkeit von Aceton ähnlichem Geruch, deren Siedepunct zwischen 100° und 101° C. lag. Die Analyse führte zu der Formel $\Theta_5H_{10}\Theta$.

Endlich brachte Freund Chloracetyl mit Zinkmethyl zusammen und erhielt neben gasförmigen Producten, erstens eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischte und zweitens eine solche, welche durch Wasser ölartig abgeschieden wurde. Aus dem mit Wasser mischbaren Theil wurde eine zwischen 50° und 60° C. siedende Flüssigkeit erhalten, deren Geruch vollkommen übereinstimmt mit dem des gewöhnlichen reinen Acetons. Sie erwärmt sich mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, und liefert perlmutterglänzende Blättchen, deren Analyse für die Flüssigkeit die Zusammensetzung des Acetons $\Theta_3H_6\Theta$ ergab. P. bemerkt noch, dass eine Täuschung durch Verunreinigung des Jodmethyls mit Aceton unmöglich sei, da jenes einen constanten Siedepunkt hatte und beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron keine Spur von perlmutterglänzenden Blättchen erzeugte. Freund ist noch mit der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Acetons und mit der Untersuchung der Gase und ölartigen Flüssigkeit, welche neben diesem auftreten, beschäftigt. E.





